



THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY

540.6

SO

ser. 3

v. 27

OAK ST. HDSF

CHEMISTRY LIBRARY

UNIVERSITY LIBRARY
UNIVERSITY OF ILLINOIS AT URBANA-CHAMPAIGN

The person charging this material is responsible for its renewal or return to the library on or before the due date. The minimum fee for a lost item is **\$125.00**, **\$300.00** for bound journals.

Theft, mutilation, and underlining of books are reasons for disciplinary action and may result in dismissal from the University. *Please note: self-stick notes may result in torn pages and lift some inks.*

Renew via the Telephone Center at 217-333-8400, 846-262-1510 (toll-free) or circbib@uiuc.edu.

Renew online by choosing the **My Account** option at:
<http://www.library.uiuc.edu/catalog/>

APR 26 2006

LIBRARY

OF THE

University of Illinois.

CLASS.

540.6

BOOK.

50

VOLUME.

82

ser. 3 v. 27

Accession No.

UNIVERSITY LIBRARY
UNIVERSITY OF ILLINOIS AT URBANA-CHAMPAIGN

The person charging this material is responsible for its renewal or return to the library on or before the due date. The minimum fee for a lost item is **\$125.00**, **\$300.00** for bound journals.

Theft, mutilation, and underlining of books are reasons for disciplinary action and may result in dismissal from the University. *Please note: self-stick notes may result in torn pages and lift some inks.*

Renew via the Telephone Center at 217-333-8400, 846-262-1510 (toll-free) or circlib@uiuc.edu.

Renew online by choosing the **My Account** option at:
<http://www.library.uiuc.edu/catalog/>

APR 26 2006

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

— XXVII —

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS.

Abaissement moléculaire	ab. mol.
Acide	ac.
Densité	D ₀ .
Densité à 10°.	D ₁₀ .
Point d'ébullition	Eb.
Point d'ébullition à la pression de 750 ^{mm}	Eb ₇₅₀ .
Expérience (en tête)	Exp.
Point de fusion	F.
Insoluble.	ins.
Soluble	sol.
Pouvoir rotatoire.	p. rot.
Préparation (en tête)	Prép.
Pression.	H.
Température.	T.
Pour cent	0/0.
Pour mille.	0/00.
Cristal, cristaux	crist.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison moléculaire.	comb. moléc.
Eau bouillante.	eau bouil.
Bain-marie.	B.-M.
Gramme	gr.
Liquide, liqueur	liq.
Mètre	m.
Millimètre	mm.
Précipité.	ppté.
Parties.	p.
Solution aqueuse.	sol. aq.
Solution alcoolique.	sol. alcool.
Valeur du pouvoir rotatoire	α_D, α_j .
Au-dessus de 100°.	> 100°
Au dessous de 100°.	< 100°

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, MOISSAN.

COLLABORATEURS :

MM. P. ADAM, E. BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER,

COPAUD, A. CORVISY, M. DELACRE, A. DESGREZ,

DUTOIT, J. DUPONT, FERNBACH, P. FREUNDLER, G. JAUBERT, HÉBERT, LAMBLING,

LESPIEAU, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, L. SIMON, A. VALEUR,

VÈZES, ED. WILLM.

Secrétaire de la Rédaction : M. A. BÉHAL.

ANNÉE 1902

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XXVII.

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain.

1902

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES POUR LES OUVRAGES EXTRAITS.

Comptes rendus de l'Académie des sciences.	<i>C. R.</i>
Annales de Chimie et de Physique	<i>Ann. Chim. Phys.</i>
Journal de Pharmacie et de Chimie	<i>Journ. de Ph. et de Ch.</i>
Bulletin de la Société française de minéralogie	<i>Bull. Soc. min.</i>
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	<i>R. tr. ch. P.-B.</i>
Archives néerlandaises	<i>Arch. néerl.</i>
Bulletinul Societății de Științe	<i>Bull. Soc. sci.</i>
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	<i>D. ch. G.</i>
Annalen der Chemie und Pharmacie	<i>Lieb. Ann. Ch.</i>
Monatshefte für Chemie	<i>Mon. f. Ch.</i>
Journal für praktische Chemie	<i>Journ. f. prakt. Ch.</i>
Journal de la Société physico-chimique russe	<i>Journ. Soc. phys. chim. R.</i>
Zeitschrift für physiologische Chemie	<i>Zeit. phys. Ch.</i>
Zeitschrift für physikalische Chemie	<i>Zeit. physik. Ch.</i>
Zeitschrift für analytische Chemie	<i>Zeit. anal. Ch.</i>
Zeitschrift für anorganische Chemie	<i>Zeit. anorg. Ch.</i>
Annales de l'Institut Pasteur	<i>Ann. Instit. P.</i>
Archiv der Pharmazie	<i>Arch. d. Pharm.</i>
Dinglers polytechnisches Journal	<i>Ding. J.</i>
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.	<i>Z. f. Kr.</i>
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleon- tologie.	<i>N. J. f. Min.</i>
Tschermak's mineralogische und petrographische Mit- theilungen.	<i>Tsch. min. Mitt.</i>
Chemische Industrie	<i>Chem. Ind.</i>
Journal of chemical Society	<i>Chem. Soc.</i>
The journal of the American chem. Society	<i>Am. chem. Soc.</i>
Chemical News	<i>Chem. News.</i>
American chemical Journal	<i>Am. chem. Journ.</i>
American Journal of science	<i>Am. J. of sc.</i>
Society of chemical Industry	<i>Soc. chem. Ind.</i>
Gazzetta chimica italiana	<i>Gazz. chim. ital</i>
Atti della reale Accademia dei Lincei	<i>Lincei.</i>
La riforma chimica	<i>Rif. chim.</i>

540.6
50
ser. 3
v. 27

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 13 DÉCEMBRE 1901.

Présidence de M. MOISSAN, vice-président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Le budget prévisionnel est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. HUBAC, pharmacien, rue des Dames, à Paris.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. RASETTI, pharmacien, 20, rue Jouvenet, présenté par MM. SOMMELET et BÉHAL ;

M. LAYRAUD, pharmacien, 23, rue de Varenne, présenté par MM. SOMMELET et BÉHAL ;

M. LECORNEUR, pharmacien, 65, rue Monge, présenté par MM. MOUREU et BÉHAL ;

M. FAURE, pharmacien, 26, rue des Petits-Champs, présenté par MM. MOUREU et BÉHAL ;

M. MAILHE (Amable), chimiste, 4, rue Jacques-Cœur, présenté par MM. VALEUR et BÉHAL ;

M. TALLON (Emile), licencié ès sciences, pharmacien de 1^{re} classe, au Perreux (Seine), présenté par MM. MOUREU et DELANGE ;

M. MOUNIÉ, pharmacien à Antony, présenté par MM. SOMMELET et BÉHAL ;

Est proposé pour être membre non résident :

M. GASTON (Albert), pharmacien à Barraux (Isère), présenté par MM. GUÉRIN et BÉHAL.

M. DE CLERMONT présente à la Société de la part de M. Auzenat, un ouvrage intitulé : *Notions sur les explosifs brisants*.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert ;
Les Annales de la brasserie et de la distillerie, de Fernbach ;
Aperçu sur les ferments et fermentations normales et morbides, de M. le Dr Roussy ;

Vorlesungen über Theoretische und physikalische chemie, de Van't Hoff ;

Capillar analyse, de Friedrich Goppelsröder (de Bâle) ;
Revista de Ciencias de la Havane.

Trois volumes de l'*United states geological survey* (1899-1900), publiés sous la direction de Charles D. Walcott.

M. le Président a reçu de M. Armand Gautier la lettre suivante :

Monsieur le Président,

« Je vous prie de faire savoir à MM. les Membres de la Société chimique que je ne suis pas candidat à la Présidence de la Société pour l'année 1902 et que je désirerais beaucoup voir les voix de mes amis se porter sur M. Moissan.

« Veuillez, Monsieur le Président, recevoir l'expression de mes sentiments bien dévoués. »

ARMAND GAUTIER.

M. Gabriel BERTRAND a repris d'anciennes expériences de M. Berthelot sur la transformation de la glycérine en sucre par le tissu testiculaire. Il a trouvé, en opérant aseptiquement, que ce n'est pas le tissu, ni ses produits solubles qui agissent, mais bien des microbes, apportés, selon toute vraisemblance, par le testicule lui-même. L'action de ces microbes serait semblable à celle de la bactérie du sorbose et le sucre présenterait les caractères de la dioxyacétone.

M. BOUDOUARD, en étudiant la fusibilité des alliages d'aluminium et de magnésium, avait prévu l'existence de plusieurs combinaisons définies de ces métaux. En utilisant les procédés de la métallographie microscopique, il a pu confirmer les résultats annoncés antérieurement et est parvenu à isoler trois combinaisons définies :

Al Mg², Al Mg et Al⁴ Mg. Il présente quelques photographies à l'appui de ses conclusions.

M. Boudouard indique de plus les premiers résultats auxquels il est arrivé en étudiant micrographiquement les alliages cuivre-magnésium.

M. FOURNEAU communique le résultat des recherches que M. Willstätter et lui ont entreprises sur la lupinine.

Ils proposent une nouvelle formule C¹⁰H¹⁹AzO pour remplacer celle de Baumert C²¹H⁴⁰Az²O², manifestement fausse puisque la lupinine bout sans décomposition à la pression ordinaire à 255°. La formule de MM. Willstätter et Fourneau est appuyée par de nombreuses analyses de la base et de plusieurs de ses dérivés ainsi que par la cryoscopie de la base et de la benzoyllupinine.

L'acide chromique donne un acide : l'ac. lupinique C⁹H¹⁶Az²CO²H, contenant le même nombre d'atomes de carbone que la lupinine ; celle-ci est donc un alcool primaire, elle est de plus saturée car le permanganate de potasse en solution sulfurique n'a pas d'action sur elle.

Elle ne renferme pas de groupement méthyle à l'azote et néanmoins c'est une base tertiaire ; elle doit donc contenir un système bicyclique à l'azote. C'est ce qu'a confirmé l'application de la méthode d'Hofmann.

La première phase donne de la méthyllupinine ; la seconde de la diméthyllupinine ; la troisième enfin de la triméthylamine et un corps non saturé, sans azote, probablement un alcool à 3 doubles liaisons.

L'azote concourt donc par ses trois valences à la formation d'un double anneau ; une constitution analogue a été observée dans la cinchonine par M. V. Miller et Rohde.

M. C. MARTINE, au cours de ses recherches sur la benzylidène menthone, réputée incristallisable, a pu obtenir ce composé en magnifiques cristaux incolores, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la ligroïne, etc., et fondant à +50°. Après une première cristallisation dans l'alcool, et en solution dans ce dissolvant, le pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = -186^\circ, 50$.

M. C. Martine continue l'étude du produit cristallisé, ainsi que celle des divers isomères constituant les mélanges huileux.

M. MEUNIER présente au nom de M. Vincent une note sur la présence du tellure dans l'argent.

M. DARZENS a déposé une note sur l'essence d'Ylang-Ylang.

M. BÉHAL présente trois notes de MM. Vignon et Guérin sur les dérivés nitrés de la cellulose, de la pentaérythrite, de l'arabite et de la rhamnite.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 11 DÉCEMBRE 1901.

Présidence de M. GUNTZ, président.

M. GUNTZ décrit l'appareil qu'il emploie pour chauffer les tubes de porcelaine au moyen d'une résistance en fil fin de platine et indique les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir du baryum pur, métal qui n'avait pas encore été obtenu par distillation de l'amalgame de baryum dans le vide.

En appliquant la même méthode à l'amalgame de strontium, il a obtenu l'hydrure de ce métal qu'il compte obtenir également pur dans les mêmes conditions que le baryum.

Les expériences sont en voie d'exécution.

MM. P. Th. MULLER et Ed. BAUER, continuant l'étude physico-chimique des dérivés isonitrosés, ont mesuré la réfraction et la dispersion d'un certain nombre de ces composés depuis l'acétoxime jusqu'à l'acide isonitrosocyanacétique en passant par des molécules qui renferment des radicaux de plus en plus négatifs : oxime de l'acide et de l'éther pyruvique, acide isonitrosomalonique et son éther méthylé, isonitrosométhylecétone, isonitrosocamphre, éther isonitrosoacétylacétique, etc.

Ils ont constaté que la différence entre l'expérience et la théorie, nulle pour l'acétoxime, va en croissant à mesure que le radical qui accompagne le groupement $=\text{AzOH}$ devient plus négatif. — L'exagération atteint plus de 2 unités pour la réfraction moléculaire de l'acide isonitrosocyanacétique.

M. BLAISE fait une communication sur la synthèse des fonctions primaires au moyen des dérivés organo-métalliques et en particulier de la fonction alcool primaire au moyen des dérivés organo-métalliques et du trioxyméthylène.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Sur les alliages d'aluminium et de magnésium;
par M. O. BOUDOUARD

Dès 1866, Wœhler (1) avait essayé de préparer les alliages d'aluminium et de magnésium en fondant les deux métaux sous le chlorure de sodium ; il avait ainsi obtenu des mélanges renfermant une combinaison définie insoluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque et la soude froide, et se présentant sous la forme d'une poudre métallique blanc d'étain, très brillante ; mais il n'avait pu y reconnaître une cristallisation bien nette.

Parkinson (2) a obtenu un produit renfermant 25 0/0 de magnésium en fondant les métaux dans un creuset brasqué avec de la magnésie pure et fraîche. D'une façon générale, l'introduction du magnésium dans un alliage a pour résultat une extrême fragilité.

Plus récemment, M. Moch a préparé un alliage d'aluminium contenant 10 à 12 0/0 de magnésium, plus léger que l'aluminium, d'une couleur semblable à celle de l'argent, pouvant être tourné, percé, taraudé.

Je me suis proposé d'étudier les alliages d'aluminium et de magnésium, en utilisant les nouvelles méthodes d'investigation scientifique introduites dans la science pour déterminer la constitution chimique des alliages. Parmi les propriétés physiques qui semblent devoir conduire à des résultats précis sur cette constitution chimique des alliages, les principales sont la structure cristalline, la conductibilité, la force électromotrice de dissolution, la fusibilité. Je donnerai dans ce premier mémoire les résultats de mes recherches sur l'étude de la fusibilité des alliages d'aluminium et de magnésium.

La méthode expérimentale employée pour la détermination des températures de solidification de ces alliages est la suivante.

Les points de fusion de l'aluminium et du magnésium étant relativement peu élevés, tous les essais ont été faits dans des tubes

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 138, p. 253.

(2) *Chem. Soc.* (2), t. 5, p. 117.

de verre vert, en présence du gaz d'éclairage, ou mieux de l'hydrogène, afin d'éviter l'altération des métaux. Chaque essai portait sur 10 gr. de matière. La mesure des températures s'effectuait au moyen du couple thermoélectrique de M. Le Chatelier. Pour protéger le couple contre l'action destructive des métaux fondus, on l'introduit dans un tube de verre de quelques millimètres de diamètre fermé d'un bout, après avoir isolé les fils de platine et de platine rhodié d'une façon convenable à l'aide d'un fil d'amiante. Le galvanomètre employé était le galvanomètre à microscope, modèle Carpentier.

Pour déterminer la température exacte de solidification, on amène le mélange des deux métaux à une température supérieure à celle de fusion, puis on laisse refroidir; on suit le déplacement du réticule au moyen d'un compteur à secondes, en notant le temps mis par ce réticule pour passer d'une division à celle immédiatement inférieure; dans le tableau ainsi établi, on cherche la division du micromètre correspondant au plus grand intervalle de temps. Voici les résultats obtenus :

Al pour 100 (en poids).	Mg pour 100 (en poids).	Tempé- ratures.	Al pour 100 (en poids).	Mg pour 100 (en poids).	Tempé- ratures.
100	»	650°	35	65	455
90	10	585	30	70	424
80	20	530	25	75	356
70	30	432	20	80	432
60	40	450	15	85	432
50	50	462	10	90	437,5
45	55	445	5	95	595
40	60	450	»	100	635

Si l'on construit la courbe, en portant en abscisses les proportions en poids d'aluminium et en ordonnées les températures, on remarque que cette courbe présente deux maxima (455 et 462°) et trois minima (356, 445 et 432°); entre les proportions de 10 et 20 0/0 d'aluminium, la portion de courbe est sensiblement parallèle à l'axe des abscisses. Les deux points maxima mettent en évidence l'existence de deux combinaisons définies d'aluminium et de magnésium : AlMg^2 et AlMg . Je poursuis l'étude de ces combinaisons définies.

Au cours de cette étude de la fusibilité des alliages d'aluminium et de magnésium, j'ai recueilli des données sur leurs propriétés mécaniques. Au point de vue de la malléabilité, les alliages contenant, dans des proportions variant de 0 à 15 0/0, soit de l'aluminium; soit du magnésium, pourraient seuls devenir intéressants.

Sinon partons de l'aluminium pur et si nous y introduisons des quantités croissantes de magnésium, la fragilité augmente progressivement pour devenir maxima pour les proportions suivantes : 50Al, 50Mg ; cet alliage se brise entre les doigts et peut être pulvérisé au mortier de porcelaine. Puis, si nous augmentons la proportion de magnésium jusqu'à revenir au magnésium pur, la fragilité diminue elle-même progressivement. Ces données s'accordent avec l'observation générale donnée par Parkinson.

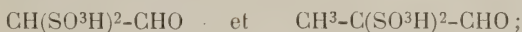
(Travail fait au Collège de France, laboratoire de M. le professeur Le Chatelier.)

N° 2. — Action de l'acide sulfurique fumant sur l'éthanal, le propanal et la propanone; par M. Marcel DELÉPINE.

J'ai indiqué antérieurement (1) que le trioxyméthylène réagit sur l'acide sulfurique fumant pour engendrer une sorte d'acétal sulfurique du méthanal, le *sulfate de méthylène* $\text{CH}_2\text{<}\overset{\text{O}}{\text{O}}\text{>SO}_2$.

Des recherches du même ordre, entreprises avec l'*éthanal* et le *propanal* m'ont conduit à des résultats tout différents : ces aldéhydes se sulfonent. Il en est de même de l'*acétone*.

L'aldéhyde éthylique et son homologue propylique donnent des acides disulfonés



l'acétone conduit à un acide trisulfoné



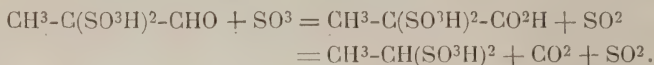
Accessoirement, par suite du contact prolongé de l'acide sulfoné primordial avec l'acide sulfurique en excès, les deux premiers acides se changent partiellement, par perte des éléments de l'oxyde de carbone, en carbures disulfonés correspondants, c'est-à-dire en acides *méthionique* et *éthylidène-disulfonique* : $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ et $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$. L'acétone trisulfonée se coupe d'une façon analogue et engendre partiellement les acides *méthionique* et *acétosulfonique* :



Pour faire rentrer les destructions des aldéhydes sulfonés dans le cadre de cette réaction hydratante, il suffit d'admettre que l'hy-

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 1055; 1899.

dratation de ces aldéhydes a lieu avec formation du carbure sulfoné et d'acide formique, lequel se dédouble, au contact de l'acide sulfurique, en $\text{CO} + \text{H}^2\text{O}$. L'analogie des réactions est ainsi complète. Mais, tout au moins dans le cas des aldéhydes, on observe la production d'une certaine dose de gaz sulfureux, de sorte que la production du carbure sulfoné peut aussi être mise sur le compte d'une oxydation de l'aldéhyde, changé en acide instable qui perd CO^2 :



Ces réactions peuvent d'ailleurs se superposer. Enfin, dans le cas de l'acétone, on trouve dans les produits de la réaction une dose de méthionate plus grande, proportionnellement, que celle de l'acétosulfonate; cela doit tenir précisément à ce que ce dernier se sulfone lui-même et que l'acide acétodisulfonique se change en $\text{CH}^2(\text{SO}^3\text{H})^2 + \text{CO}^2$; cette réaction dérivée ne se produit, d'ailleurs, que d'une façon très partielle.

Voici les détails des recherches sur lesquelles reposent les considérations précédentes :

ALDÉHYDE ET ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRES. — Si l'on dirige les vapeurs d'aldéhyde entraînées par un courant de gaz inerte dans de l'acide sulfurique concentré et pur du commerce (100 gr. SO^4H^2 ; 20 gr. $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$), en ayant soin de maintenir la température vers $10\text{-}15^\circ$, ces vapeurs sont totalement absorbées. En diluant ensuite le liquide de 10 fois son poids d'eau et distillant le sixième, puis répétant l'opération sur le distillat, on obtient un mélange qui se sépare en deux couches; la supérieure peut atteindre 15 cc. et est constituée par l'*aldéhyde crotonique*. On ne trouve pas d'acides sulfonés dans la liqueur acide résiduelle; la réaction s'est donc bornée à une déshydratation de l'aldéhyde avec formation exclusive d'*aldéhyde crotonique*.

ALDÉHYDE ET ACIDE SULFURIQUE FUMANT. — Si l'on remplace l'acide ordinaire par de l'acide sulfurique fumant à 50 0/0 d'anhydride la réaction change totalement. Après dilution, on observe à peine l'odeur piquante de l'*aldéhyde crotonique* et on n'en recueille pas si on distille. Par contre, si l'on neutralise exactement par le carbonate de potassium le liquide dilué dans les mêmes proportions que ci-dessus, on constate après refroidissement complet et souvent même au cours de la saturation, la formation de sels cristallisés peu solubles. En tout cas, par concentration modérée au

bain-marie, et recristallisation des sels séparés, dans l'eau bouillante, on obtient un produit exempt de sulfates.

C'est un mélange composé principalement d'éthanal-disulfonate et de méthane-disulfonate de potassium. On sépare les deux sels par de nouvelles cristallisations. L'aldéhyde disulfonate de potassium, beaucoup plus abondant, s'obtient facilement pur. Trouvé : K, 26.00 et 26.35 — calculé pour la formule $\text{CH}(\text{SO}_3\text{K})_2\text{-CH}(\text{OH})_2$ du sel séché au-dessous de 140° : K, 26.22. On voit que dans ce sel l'eau reste fixée même à 140° ; c'est un rapprochement à faire entre cet aldéhyde, où l'élément acide s'est introduit et les hydrates d'aldéhydes halogénés.

On retombe donc ainsi sur le sel décrit par B. Rathke (1), et obtenu au moyen du sulfite de potassium et du chloral. Enfin, l'acide générateur de ce sel est identique à celui que M. Schroetter (2) a préparé au moyen de l'acétylène et de l'acide sulfurique fumant.

M. Schrøtter a décrit l'hydrazone, l'azine, et l'oxime du sel barytique de l'acide éthanal-disulfonique. J'ai constaté que les amines aromatiques se combinaient aussi au sel potassique; enfin la comparaison des phénylhydrazones des sels potassiques dérivés de l'acétylène et de l'aldéhyde m'a confirmé l'identité des sels ayant ces origines différentes.

Hydrazone. — $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{CH-CH} \begin{smallmatrix} \text{AzHAzHC}^6\text{H}^5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} + 2\text{H}_2\text{O}$. — On la prépare facilement en ajoutant 1 mol. de phénylhydrazine à une solution presque saturée à chaud d'une mol. de sel potassique : l'hydrazine se dissout aussitôt et, par refroidissement, surtout si l'on ajoute un peu d'alcool, l'hydrazone se sépare en beaux prismes incolores.

Analyses. — K, dans le sel dérivé de l'acétylène, 18.42; dans le sel dérivé de l'aldéhyde, 18.28; perte d'eau à $145\text{-}150^\circ$, 8.45 — calculé pour la formule ci-dessus : K, 18.44; $2\text{H}_2\text{O}$, 8.48.

Dérivés aminés. — On les prépare comme l'hydrazone. Ils sont dissociables, en amine et sel potassique, surtout si on les fait bouillir avec l'eau, comme je m'en suis assuré avec le dérivé toluidique. L'alcool amoindrit leur solubilité dans l'eau dans des proportions considérables; ils ne fondent pas, mais se décomposent par chauffage avec dégagement d'amine, de SO_2 et de produits volatils à odeur repoussante.

(1) *Lieb. Ann.*, 1872, t. 161, p. 149.

(2) *Lieb. Ann.*, 1898, t. 303, p. 121.

Dérivé de l'aniline $(\text{SO}^3\text{K})^2\text{CH}-\text{CH}=\text{AzC}^6\text{H}^5 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Quand on ajoute de l'alcool au produit encore chaud provenant de la dissolution d'une mol. d'aniline dans une mol. de sel potassique, le liquide se prend par le refroidissement en une masse de cristaux blanc de neige, extrêmement fins et enchevêtrés. Lavé à l'alcool et séché dans le vide, le produit donne à l'analyse : C, 24.12; H, 2.85; eau à 140-150°, 7.77; K, 19.99, 19.88 et 19.94, tandis que la formule exige : C, 24.54; H, 2.81; $2\text{H}^2\text{O}$, 9.20; K, 19.98. Il ne perd son eau qu'avec difficulté.

Dérivé de la p-toluidine $(\text{SO}^3\text{K})^2\text{CH}-\text{CH}=\text{Az}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Il se dépose en gros cristaux incolores. Trouvé : K, 19.45 — calculé : K, 19.30.

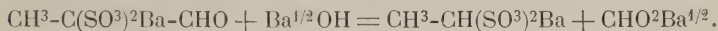
Si on le fait recristalliser, il perd de la toluidine ainsi qu'en témoignent à l'analyse la diminution du carbone et l'augmentation du potassium : une première cristallisation donne des cristaux contenant 20.8 0/0 de K; une seconde, 22.5. Enfin, en faisant bouillir la solution, on chasse complètement l'amine et on arrive à l'éthanal-disulfonate de potassium pur : le nouveau sel n'a pas changé de poids à 150° et a fourni 26.22 0/0 de K; c'est le nombre théorique.

Dérivé de la β -naphtylamine $\text{CH}(\text{SO}^3\text{K})^2-\text{CH}=\text{AzC}^{10}\text{H}^7 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Longues aiguilles incolores devenant rosées ou violacées à l'air, sujettes à retenir un excès de base; pouvant perdre toute leur eau. Trouvé : K (sec), 19.16; H^2O , 8.83 — calculé : K (sel sec), 19.29; $2\text{H}^2\text{O}$, 8.15.

ALDÉHYDE PROPYLIQUE ET ACIDE SULFURIQUE FUMANT. — En dirigeant les vapeurs d'aldéhyde propylique dans l'acide sulfurique à 50 0/0 d'anhydride, on observe également une absorption complète, mais l'acide se colore bien plus qu'avec l'aldéhyde ordinaire; il se forme des produits condensés à sels incristallisables, de sorte qu'il est utile de recourir à la transformation en sels barytiques par CO^3Ba . Après concentration suffisante de la solution barytique neutre et assez peu colorée, on ajoute de l'alcool à chaud. Par refroidissement, on obtient des cristaux incolores qu'on essore; la liqueur alcoolique concentrée et traitée de même par des doses d'alcool modérées peut encore fournir une nouvelle cristallisation. Il reste enfin des sels jaunes incristallisables que je n'ai pas étudiés.

Malgré une apparence uniforme, la masse cristallisée est un mélange, comme le révèlent les dosages du carbone et du baryum; ce mélange est composé de propanal-disulfonate et d'éthane-disulfonate de baryum. Par des recristallisations patientes

dans l'eau alcoolisée on finit par avoir le dernier sel à peu près pur et dans un état tel qu'il ne réagit plus sur la phénylhydrazine. L'analyse lui assigne la formule $\text{CH}^3\text{-CH}(\text{SO}^3)^2\text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$. Trouvé : H^2O à 150° , 8.60 et 9.00; Ba, 37.83 et 37.98 — calculé : $2\text{H}^2\text{O}$, 9.97; Ba, 37.95. Il n'est cependant pas très pur, d'après la perte en eau; si on veut l'avoir tout à fait pur, il n'y a qu'à faire bouillir le mélange avec de l'eau de baryte, neutraliser ensuite avec de l'acide sulfurique, filtrer, puis évaporer et faire cristalliser dans l'alcool étendu. Dans ces conditions, l'aldéhyde se change en formiate et éthane-disulfonate :



L'analyse du sel formé ainsi a fourni H^2O , 10.00 et Ba, 37.97; ce sont presque les valeurs théoriques.

Le dérivé aldéhydique révèle sa présence par la formation du formiate et la consommation de baryte qui en résulte; mais on peut le déceler directement par la phénylhydrazine ou bien par la transformation du mélange des sels barytiques en sels potassiques.

La phénylhydrazine donne un sel blanc jaunâtre auquel l'analyse assigne la formule d'un dérivé dihydraziné :



On a trouvé en effet : C, 30.00 et 29.92; H, 3.90 et 4.45; Ba, 23.30, 23.50 et 23.73, alors que le calcul exige : C, 30.64; H, 3.73; Ba, 23.33.

La solution des sels potassiques, concentrée convenablement, laisse déposer en premier lieu de fines aiguilles qui sont le dérivé aldéhydique, puis de gros cristaux efflorescents qui sont le sel de potassium de l'acide éthane-disulfonique. Après quelques recristallisations, on obtient des sels dont les analyses se rapprochent assez des formules suivantes :



Analyses. — (I) Trouvé : C, 11.25; H, 1.80; K, 25.50 — calculé : C, 11.53; H, 1.92; K, 25.05. — (II) Trouvé (sel sec) : C, 9.27; H, 1.67; K, 28.83; $2\text{H}^2\text{O}$, 10.72 (lég. effleur.) — calculé (sel sec) : C, 9.01; H, 1.50; K, 29.38; $2\text{H}^2\text{O}$; 11.89.

Au surplus, le sel aldéhydique ainsi purifié, a été dédoublé à son tour par ébullition avec de l'eau de baryte; l'acide formique a été isolé sous forme de sel de Ba, et l'analyse a montré, cette fois, que le sel de potassium de l'acide éthylidène-sulfonique engendré était pur. Je ne rapporte pas les chiffres.

J'insisterai seulement sur ce fait que la solubilité du sel de Ba (1 p. pour 7 d'eau environ) et les caractères du sel de K de l'acide disulfonique formé primitivement ou ultérieurement par hydrolyse concordent avec ceux de l'acide dénommé *éthylidène-sulfonique* par Guareschi (1), de sorte que les formules $\text{CH}(\text{SO}^3\text{H})^2\text{-CH}^2\text{-CHO}$ et $\text{CH}^3\text{-C}(\text{SO}^3\text{H})^2\text{-CHO}$ ou celles des hydrates, conviennent pour l'acide engendré; celle qui correspondrait à un acide éthane-disulfonique symétrique $\text{CH}^2(\text{SO}^3\text{H})\text{-CH}(\text{SO}^3\text{H})\text{-CHO}$ est à rejeter. La formule $\text{CH}^3\text{-C}(\text{SO}^3\text{H})^2\text{-CHO}$ est la plus probable, étant donnés son homologie avec celle de l'acide éthanal-disulfonique et surtout le fait que dans l'acétone la sulfonation a lieu de part et d'autre du CO.

ACÉTONE ET ACIDE PYROSULFURIQUE. — Pour faire la réaction on ajoute, par petites portions, 30 gr. d'acétone à 100 gr. d'acide sulfurique à 50 0/0 d'anhydride. Les premières gouttes liquéfient bientôt l'acide par le dégagement de chaleur qu'elles produisent et par la formation des acides sulfonés. On doit ensuite refroidir sous un filet d'eau. Après la réaction, on dilue le liquide dans quelques litres d'eau : la liqueur est limpide, un peu jaune et présente nettement l'odeur de l'acétone ; on la sature par CO^3Ba et on enlève par décantation le liquide surnageant pour l'évaporer à part. Le résidu est épuisé à l'eau bouillante tant qu'il se dissout un sel de baryum. L'emploi de l'eau bouillante est nécessaire pour enlever l'acétosulfonate et le méthionate peu solubles. Par contre, l'acétone-trisulfonate est très soluble et se trouve presque en entier dans la liqueur claire décantée. Les diverses solutions sont concentrées au bain-marie à un petit volume, ce qui fait déposer d'abord dans toutes, une grande quantité de méthionate cristallisé en belles lamelles brillantes, puis des lamelles souillées de petits cristaux blancs d'acétosulfonate. En éliminant les cristaux de méthionate en temps convenable, il suffit de les faire recristalliser une fois pour les avoir tout à fait purs (20 gr. environ). Analyse des cristaux de deux préparations différentes : (I) Trouvé : H^2O à 150° , 10.40; Ba, 39.47; C, 3.63; H, 1.80; (II) H^2O à 150° , 10.30; Ba, 39.65 et 39.59; C, 3.56; H, 1.85 — calculé pour la formule $\text{CH}^2(\text{SO}^3)^2\text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$: $2\text{H}^2\text{O}$, 10.37; Ba, 39.48; C, 3.46; H, 1.73.

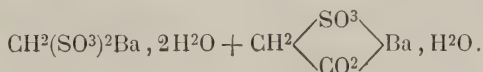
La solution contenant l'acétone-trisulfonate de baryum et ayant déposé ses sels cristallisés par une concentration suffisante conduit, si on l'évapore à sec, à une sorte de vernis à peine jaune, très

(1) *Lieb. Ann.*, 1883, t. 222, p. 301.

soluble; il vaut mieux la précipiter par l'alcool au moment où un volume de ce liquide, ajouté à la liqueur chaude, ne produit pas encore de précipité persistant. Par refroidissement, le tout se prend en une masse amorphe qui ressemble absolument à une gelée compacte de silice; on la divise, on l'essore et on la dessèche dans le vide; elle y diminue considérablement de volume; elle répond d'après sa teneur en Baryum, sensiblement à $C^3H^3O(SO^3)^3Ba^{1,5} + 4H^2O$; à 105° , elle perd environ $3H^2O$ et répond à $C^3H^3O(SO^3)^3Ba^{1,5} + H^2O$. Trouvé : C, 6.58; H, 1.48; Ba, 39.3 — calculé : C, 6.94; H, 1.00; Ba, 39.63.

Séparation du méthionate d'avec le sulfoacétate. — Le sulfoacétate, quoique assez soluble, présente la propriété de ne se redissoudre que très difficilement une fois cristallisé. On le sépare du méthionate sur lequel il se dépose, en traitant le mélange par des doses successives d'eau bouillante insuffisantes pour tout dissoudre. Les dissolutions refroidies et concentrées (au besoin) laissent déposer suivant leur ordre d'origine dans l'épuisement, des cristaux de méthionate pur ou souillés de sulfacétate; ces derniers sont épuisés à leur tour. Il reste après chaque épuisement un sable blanc : les diverses portions sableuses réunies et dissoutes par une ébullition soutenue donnent une solution qu'il faut généralement concentrer pour la faire cristalliser. Le sulfacétate de baryum s'en sépare en petits prismes trapus, durs et denses qui ne perdent leur eau qu'à 200° et répondent à la formule $CH^2\langle\begin{smallmatrix} SO^3 \\ CO^2 \end{smallmatrix}\rangle Ba + H^2O$. Trouvé : H^2O à 200° , 6.25; Ba, 46.60; C, 7.83; H, 1.64 — calculé : H^2O , 6.14; Ba, 46.75; C, 8.19; H, 1.36.

Constitution de l'acide acétonetrisulfonique. — L'acide acétone trisulfonique peut avoir pour formule, $CH^3-CO-C(SO^3H)^3$ ou $CH^2(SO^3H)-CO-CH(SO^3H)^2$. Rien que la nature des produits accessoires indique déjà la dernière formule; mais on peut la démontrer en dédoublant l'acétone trisulfonate de baryum amorphe par l'eau de baryte bouillante; il y a fixation de $1/2$ mol. de $Ba(OH)^2$ pour 1 mol. du sel — et d'amorphe qu'était le produit, il se change en un sel totalement cristallisé que je pris d'abord pour un sel unique. L'analyse correspondait exactement à celle d'un mélange :



En poursuivant patiemment la séparation des deux sels comme

ci-dessus on arrive finalement aux deux sels séparés et purs, avec les caractères requis.

Analyses. — (I) Méthionate, trouvé : H^2O , 10.35; Ba (sec), 44.12 et 44.22 — calculé : H^2O , 10.37; Ba, 44.03. — (II) Sulfacétate, trouvé : H^2O , 6.15; Ba (sec), 49.75—calculé : H^2O , 6.14; Ba, 49.83.

Ce dédoublement met hors de doute la formule



de l'acide.

Sels de Pb, d'Ag, de Cu. — On obtient ces sels soit par saturation de l'acide acétonetrisulfonique étendu (préparé par le sel de Ba et SO^4H^2), soit par double décomposition. Le sel de Pb est très soluble dans l'eau et se sépare sous formes d'écailles à peine jaunes, contenant 50,3 0/0 de Pb (calcul pour $\text{C}^3\text{H}^3\text{O}(\text{SO}^3)\text{Pb}^{1,5} + \text{H}^2\text{O}$: Pb, 49,8); le sel d'argent incolore, également très soluble, finit par se réduire; le sel de cuivre est vert blenâtre, également très soluble; il paraît susceptible de cristalliser et contient après dessiccation le cuivre qui correspond à un sel à $4\text{H}^2\text{O}$.

En résumé, on voit que les aldéhydes et l'acétone, si atérables par l'acide sulfurique ordinaire, ne le sont plus autant en présence d'acide fumant — et que les acides sulfonés engendrés possèdent la propriété de se scinder facilement, soit dans le milieu même où ils prennent naissance, soit mieux encore par les alcalis bouillants.

ADDENDA. — Les réactions qui se passent entre l'acide sulfurique et l'acétone ont été déjà étudiées par R. Kane [*Journ. f. prakt. Ch.* (1), t. 15, p. 129; 1838] et H. Hlasiwetz [*ibid.* (1), t. 69, p. 365; 1856]. Ce dernier auteur a même employé l'acide fumant et observé que les rendements étaient meilleurs. Mais, dans tous les cas, les analyses et les formules de ces auteurs paraissent difficiles à interpréter, surtout celles de Kane qui admet dans les sels formés le rapport $\text{Ca}:\text{S}$, comme dans un sulfate, au lieu de $\text{Ca}:\text{S}^2$, caractéristique des sulfonates.

N° 3. — Synthèse de l'acide diméthylsuccinique sous l'action de la lumière; par M. W. SERNOW.

Parmi les réactions produites avec les substances organiques sous l'action de la lumière, on connaît aussi des cas de synthèse [v. Klinger (1), Engler et Doran (2), Ciamician et Silber (3)]. L'ac-

(1) *D. ch. G.*, 1891, t. 24, p. 1341.

(2) *D. ch. G.*, 1895, t. 28, p. 2497.

(3) *Chemisch. Centralblatt*, t. 1, p. 770.

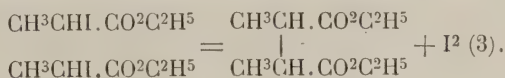
tion de la lumière sur les dérivés iodes des carbures, qui fait naître l'iode libre n'a pas encore été étudiée en détail. On peut supposer, que l'iodure d'éthyle exposé à la lumière donne du butane et de l'iode libre, jusqu'à ce que le liquide coloré arrête l'action des rayons actifs; par conséquent si l'on enlève l'iode pendant la réaction par le mercure métallique, la réaction peut être achevée. En effet, au moyen de cette méthode on a obtenu du butane [Frankland (1)].

Si l'on expose l'éther iodopropionique à la lumière directe en présence du mercure métallique, on observe que le mercure se transforme peu à peu en une poudre cristalline rougeâtre d'iodure mercurique, et enfin l'éther ne contient plus d'iode. En agitant 20 gr. d'éther éthylique de l'acide α -iodopropionique en solution alcoolique avec 30 gr. de mercure dans un ballon scellé, à l'aide d'un moteur sous les rayons du soleil, la réaction est finie dans quelques jours d'été. J'ai obtenu ainsi un produit qui, séparé de l'alcool, se présentait sous forme d'une huile épaisse; elle commence à bouillir vers 220° , et jusqu'à 230° la plus grande partie distille, ensuite le thermomètre monte vers 300° et au-dessus et la substance commence à se décomposer; la portion 220 - 230° , après plusieurs rectifications, bout à 219 - 220° ; sa densité: $D_0^0 = 1,0237$, $D_0^{18} = 1,0071$; pour l'éther diéthylique de l'acide mésodiméthylsuccinique, qui bout à 221 - 222° on donne: $D_0^0 = 1,0218$, $D_0^{16} = 1,0072$; pour le para-éther: $D_0^0 = 1,0130$, $D_0^{12} = 1,0022$; il bout à $219^\circ,5$ (2).

L'analyse a donné: H, 8.88 et 8.96 C, 58.96 — calculé pour la formule $C^{10}H^{18}O^4$: H, 9.00; C, 59.45.

L'éther décomposé par la potasse alcoolique à 40 0/0 donne deux acides: l'un fusible à 192° peu soluble dans l'eau, et l'autre plus soluble, qui cristallise du mélange de ligroïne et d'éther éthylique en prismes transparents bien formés fusibles à 116 - 118° .

Evidemment l'éther α -iodopropionique réagit à la lumière:



On doit admettre, que les composés du mercure, qui pourraient se former ici, ne prennent pas part à cette réaction. L'expérience

(1) *Lieb. Ann.*, 1851, t. 77, p. 224.

(2) ZELINSKY, KRAPIWIN, *D. ch. G.*, 1889, t. 22, p. 650.

(3) Voir aussi SCHERRS, *Jaresberichte*, 1881, p. 687; *Mon. f. Ch.*, t. 2, p. 241.

suivante le prouve : Si l'on transforme à moitié l'éther en un composé du mercure au moyen d'amalgame de sodium, ce mélange exposé à la lumière du soleil dans 3-4 semaines ne donne même pas de signes de réaction.

Nièpe et Corvisart, Seekamp et d'autres (1) ont étudié la décomposition de l'acide succinique et d'autres acides à la lumière, en présence des sels uraniques : dans notre cas, au contraire, la lumière nous a servi pour la synthèse de l'acide succinique diméthylé. Evidemment on peut produire par la lumière diverses réactions selon la substance que on fait agir par contact, ce qu'on a déjà étudié plusieurs fois pour les réactions produites par la chaleur.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Zelinsky,
Université de Moscou.)

(1) *Lieb. Ann.*, t. **422**, p. 113; t. **423**, p. 253; t. **273**, p. 373; *ibid.*, t. **413**, p. 112; *ibid.*, t. **43**, p. 294; *ibid.*, t. **262**, p. 233.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 DÉCEMBRE 1901.

Présidence de M. MOISSAN, vice-président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. RASETTI, pharmacien, 20, rue Jouvenet;

M. LAYRAUD, pharmacien, 23, rue de Varenne;

M. LECORNEUR, pharmacien, 65, rue Monge;

M. FAURE, pharmacien, 26, rue des Petits-Champs;

M. MAILHE (Amable), chimiste, 4, rue Jacques-Cœur;

M. TALLON (Emile), licencié ès sciences, pharmacien de 1^{re} classe,
au Perreux (Seine);

M. MOUNIÉ, pharmacien, à Antony.

Est nommé membre non résident :

M. GASTON (Albert), pharmacien, à Bassaux (Isère).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. MONIOTTE (Maurice), présenté par MM. MOISSAN et LEBEAU;

M. NICOLARDOT (Paul), lieutenant d'artillerie, 22, rue d'Assas,
présenté par MM. HALLER et BOUVEAULT.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. PERRIN (Félix), chimiste à l'usine Lumière, à Lyon-Monplaisir,
présenté par MM. VIGNON (Léo) et SEYEWETZ;

M. BLANC (Edouard), chimiste à l'usine Lumière, à Lyon-Mon-
plaisir, présenté par MM. VIGNON (Léo) et SEYEWETZ;

M. BOSSUET (A.), pharmacien-chimiste, rue Nationale, à Pontivy
(Morbihan), présenté par MM. BUHOT-LAUNAY et BÉHAL;

M. DEBŒUF (Fernand), pharmacien, 19, rue Dutot, présenté par
MM. TRILLAT et BERTRAND;

M. GIRAN, maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier, présenté par MM. de FORCGRAND et ANDRÉ;

M. GRANDERY, chimiste au laboratoire de teinture à l'Institut chimique de Nancy, présenté par MM. HALLER et BOUVEAULT.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert;

Les Annales de la brasserie et de la distillerie, de Fernbach.

La Société a reçu avis du Ministère de l'Instruction publique que le Congrès des sociétés savantes s'ouvre, à la Sorbonne, le 1^{er} avril prochain, à 2 heures précises, et tiendra ses séances les 2, 3 et 5 avril. Le samedi 5 avril, M. le ministre de l'Instruction publique présidera la séance générale de clôture dans le grand amphithéâtre de la Sorbonne.

M. LEBEAU expose le résultat de ses recherches sur l'état du silicium dans les fontes et les ferrosiliciums pauvres. Le silicium libre ne se rencontre pas dans ces produits métallurgiques. Il doit y exister, sous forme de siliciure, SiFe^2 très soluble dans le fer, mais non dissociable. Il montre ensuite que le silicium produit avec le fer une véritable cémentation tout à fait comparable à celle que donne le carbone et déjà très sensible à la température de 950°.

M. Gabriel BERTRAND a étudié le phénomène de bleuissement que présentent certains champignons du genre *Boletus*. Ce bleuissement est dû à l'oxydation diastasique d'un acide-phénol particulier, le bolétol, existant dans les bolets en très petite proportion.

A l'état cristallisé, le bolétol est de couleur rouge orangé vif, comme l'alizarine. En solution aqueuse étendue, il est jaune, comme dans la chair des champignons qui en renferment.

Le bolétol semble exister sous deux états d'aggrégation moléculaire différents : le plus simple est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; l'autre, correspondant à l'état cristallisé est, au contraire, peu soluble.

La coloration bleue du bolétol sous l'influence de l'oxygène et de la laccase — c'est-à-dire aussi du manganèse et de l'eau — n'est réalisé qu'en présence d'un métal alcalin, magnésien ou alcalino-terreux. C'est le premier exemple d'une réaction diastasique aussi complexe.

MM. MOUREU et DELANGE, en condensant les éthers-sels avec les carbures acétyléniques, ont obtenu des acétones acétyléniques

$R-C\equiv C-CO-R'$ et des éthers β -cétoniques correspondant aux éthers-sels employés.

M. DELÉPINE a préparé un grand nombre de dérivés de l'éther imidodithiocarbonique, c'est-à-dire les composés du type $RAz=C(SR')^2$. Il en a étudié le caractère basique qui se manifeste par la formation de sels, parmi lesquels les picrates cristallisent bien; ce caractère basique se manifeste aussi par la formation de chloroplatinates, de chloromercurates et d'iodomercurates. Enfin l'azotate d'argent, l'oxydation par l'acide nitrique et l'hydrogénation par le sodium en présence d'alcool, produisent des réactions toutes en accord avec la formule précitée.

M. DEBIERNE rappelle d'abord les propriétés principales des éléments radio-actifs. Il communique ensuite, au nom de M. P. Curie et au sien, diverses expériences sur le phénomène de la radio-activité induite. Il résulte de ces expériences que la radio-activité se présente comme une forme spéciale d'énergie, qui est dégagée d'une façon continue des éléments radio-actifs et qui peut se fixer sur une matière quelconque.

M. LÉGER a isolé, parmi les produits de l'action de Na^2O^2 sur la barbaloïne, une matière sirupeuse, presque incolore, donnant avec SO^4H^2 dilué la réaction du furfurole par le papier à l'acétate d'aniline. Ce sirop fournit une osazone cristallisée en aiguilles microscopiques jaunes, il est lévogyre, réduit la liqueur cupropotassique et la solution ammoniacale de nitrate d'argent.

La barbaloïne, elle-même, en solution dans l'acétate d'éthyle, est nettement lévogyre.

Ces faits viennent confirmer l'exactitude de la formule proposée par M. Léger pour la barbaloïne [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 25-26, p. 739; 1901] qui se trouve ainsi être le premier terme d'une classe nouvelle de composés : *les glucosides non dédoublables par les acides dilués*.

La barbaloïne, comme tous les corps actifs, peut s'isomériser sous l'influence de la chaleur.

En chauffant à 160° une solution aqueuse de barbaloïne, on la transforme en une autre aloïne.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 29 NOVEMBRE 1901.

Présidence de M. JUILLARD.

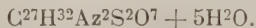
M. SISLEY expose ses recherches sur le *bleu carmin et les colorants du triphénylméthane solides aux alcalis*.

Le bleu carmin surfin préparé suivant le brevet de Meister Lucius est le *vert éthyle métahydroxylé et disulfoné* sous forme de sel de calcium.

M. Prudhomme a attribué sa solidité particulière aux alcalis, à la présence du groupement OH en méta. Les travaux de Sandmeyer et de Suais ont démontré que cette propriété n'était pas due à la présence de ce groupement OH en méta, par rapport au carbone méthanique, mais bien à la présence d'un groupement SO³H en ortho.

M. Sisley confirme cette manière de voir et montre que les sels du bleu carmin non sulfoné, contrairement aux expériences de Prudhomme, ne possèdent pas la solidité caractéristique du colorant sulfoné : traités par les alcalis dilués à froid ils donnent, comme le vert éthyle non hydroxylé, un précipité vert, soluble en vert dans l'alcool; à chaud ou lentement à froid en présence d'un excès d'alcali, ils donnent la base carbinolique incolore, comme le vert non hydroxylé.

M. Sisley a réussi à préparer l'acide libre du bleu carmin à l'état de pureté en suivant la méthode générale de préparation qu'il a décrite pour la préparation de l'acide libre du Ponceau cristallisé, c'est-à-dire la décomposition du sel de calcium par la quantité théorique d'acide sulfurique. En présence de l'alcool le corps cristallise dans l'alcool en fines aiguilles jaune clair répondant à la formule



Il est à peine coloré à l'état solide et se transforme en une modification colorée lorsqu'on le dissout dans l'eau, la transformation en acide coloré est totale à la dilution de 0^{gr},08 par litre.

Ce corps est un acide énergique, il décompose en solution les sulfates et chlorures minéraux, ce qui permet de préparer à l'état de pureté un assez grand nombre de sels.

M. SISLEY présente des échantillons très bien cristallisés des sels de sodium, calcium, magnésium et fer.

Le sel de calcium se présente sous deux formes cristallisées différentes, suivant qu'il cristallise dans l'eau ou dans l'eau alcoolique. Le premier cristallise avec 10 molécules d'eau, le deuxième avec 14 molécules. Ces composés perdent leur eau de cristallisation quand on les dessèche vers 120°.

Ils possèdent la propriété de reprendre le totalité de leur eau de cristallisation lorsqu'on les abandonne à l'air après dessiccation. Cette propriété est également particulière à certains sels des oxyazoïques sulfonés.

M. Sisley n'a pu encore isoler, à l'état de pureté, le produit incolore provenant de la décoloration lente du bleu carmin par les alcalis en excès employés à froid; il poursuit ses recherches sur ce sujet.

M. Causse croit qu'il est possible d'expliquer la coloration de certaines bases du triphénylméthane existant également à l'état de variété incolore par la présence dans l'eau d'une petite quantité de fer qui jouerait le rôle d'agent transporteur d'oxygène.

M. Sisley n'est pas de cet avis, car les bases colorées peuvent être produites en employant de l'eau distillée exempte de toute trace de fer.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 13 DÉCEMBRE 1901.

Présidence de M. JUILLARD, vice-président.

M. JUILLARD rappelle que la teinture appelée rouge turc est obtenue en fixant sur la fibre végétale une combinaison constituée par quatre corps, *l'alizarine, l'alumine, la chaux*, et une matière grasse. La nature de cette dernière varie suivant le mode de fabrication mis en œuvre; la plus employée de nos jours est l'huile de ricin. Cette huile est transformée d'abord en acide sulfuricinique au moyen de l'acide sulfurique, puis lavée et neutralisée avec de la soude ou de l'ammoniaque. Elle est utilisée sous le nom de sulfuricinate de soude ou d'ammoniaque (ou plus simplement d'huile à la soude ou à l'ammoniaque), comme mordant dans

le procédé moderne de fabrication, dit procédé rapide à l'huile pour rouge turc.

M. Juillard a montré, il y a quelques années, que l'acide sulforicinique brut, cité plus haut, est un mélange de plusieurs corps, les uns insolubles dans l'eau (tels que l'acide ricinique $C^{18}H^{34}O^3$, acides polyriciniques, etc.), les autres solubles dans l'eau (acides ricinosulfuriques et polyricinosulfuriques).

Si l'utilité du corps gras n'est pas contestée par les chimistes, il n'en est pas autant de la valeur relative que peuvent posséder au point de vue tinctorial les diverses substances grasses contenues dans l'huile pour rouge, même quelques chimistes ont émis l'avis que la constitution du corps gras est indifférente, il suffit qu'il soit présent au moment du mordantage.

Il importait pour aider à élucider cette question que des essais fussent faits sur une vaste échelle par un chimiste compétent. M. Juillard a trouvé en M. Saget, un praticien distingué, l'appui indispensable pour expérimenter en grand. Ces expériences de mordantage, qui peuvent être ramenées au total à quatre, ont porté sur des huiles préparées par M. Juillard et amenées au même état de richesse en corps gras proprement dit.

1° Sur l'huile pour rouge A, constituée par l'huile de ricin après traitement à l'acide sulfurique, lavage et neutralisation à l'ammoniaque.

2° Sur les *polyricinates d'ammoniaque*; ce sont les acides gras, (mélange d'acide ricinique et d'acides polyriciniques, poids moléculaire du mélange 440) insolubles dans l'eau, contenus dans l'huile A et qui en ont été isolées.

3° Sur les *sulforicinates d'ammoniaque*; c'est la portion soluble dans l'eau de l'acide sulforicinique brut; elle a été séparée des acides polyriciniques qui ont servi à l'expérience 2, et est, par conséquent, riche en dérivés sulfuriques des acides ricinique et polyriciniques.

4° Sur le *ricinate d'ammoniaque* proprement dit, obtenu en saponifiant l'huile de ricin par la lessive de soude caustique puis traitant par l'acide sulfurique dilué pour décomposer le savon obtenu, lavant à l'eau et transformant finalement l'acide ricinique (poids moléculaire 298), en savon ammoniacal.

Les résultats sont concluants comme le prouvent les échantillons de teinture faits sous la direction de M. Saget et que M. Juillard présente à la Société.

Le mordantage fait avec l'huile A donne un rouge plus vif et plus nourri que les trois autres types. Parmi ceux-ci, c'est l'huile

employée pour l'expérience 2 (polyricinates d'ammoniaque) qui donne le rouge le moins beau, d'un ton bleuâtre (en concordance sur ce dernier point avec les données de M. Scheurer-Kestner).

En résumé, l'acide sulfuricinique industriel, brut, bien préparé, en combinaison avec les alcalis, fournit en pratique, en teinture tout au moins, des résultats meilleurs que les substances qu'il renferme employées isolément.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 4. — Présence du tellure dans des lingots d'argent américains; par M. Camille VINCENT.

J'ai eu à déterminer la cause de la mauvaise qualité de lingots d'argent à haut titre et provenant d'Amérique. Le métal était très aigre, et se gerçait au laminage.

Il a été fondu avec 5 0/0 de nitrate de potasse, de façon à oxyder les impuretés; et après deux traitements semblables il présentait la malléabilité normale.

J'ai pensé que peut-être la mauvaise qualité de cet argent, pouvait provenir de la présence d'une petite quantité de sélénium, ainsi que Debray l'avait autrefois constaté sur certains lingots d'argent.

J'ai donc traité la scorie, résultant de la fusion du métal avec le salpêtre, en vue d'y rechercher le sélénium.

La matière a été épuisée par l'eau bouillante, et la liqueur filtrée, acidifiée par l'acide chlorhydrique, a été évaporée à sec pour rendre insoluble la silice précipitée, provenant de l'attaque des parois du creuset par le salpêtre.

La masse reprise par l'eau, a donné une liqueur, qui après filtration a été additionnée de bisulfite de sodium et d'acide chlorhydrique, ce qui a déterminé un précipité grisâtre, qui a augmenté pendant quelques heures.

Ce précipité lavé par décantation, puis séché, a été reconnu pour être du tellure pur, exempt de toute trace de sélénium; cette matière a donné la coloration violette avec l'acide sulfurique concentré et chaud, qui comme on le sait, est caractéristique du tellure.

Grillé dans le tube ouvert, le produit a donné l'anhydride tellureux facile à caractériser.

Les lingots examinés provenaient donc d'un minerai renfermant de la hessite (tellurure d'argent); et le traitement métallurgique suivi, n'ayant pas été suffisamment parfait, a laissé une petite quantité de tellure dans le métal, ce qui a profondément modifié ses propriétés physiques.

N° 5. — Nitromannite et nitrocellulose ; par MM. Léo VIGNON et F. GERIN.

L'un de nous a démontré que la cellulose soumise à divers degrés de nitration, donnait toujours des dérivés nitrés réduisant énergiquement la liqueur cupropotassique.

Il nous a paru intéressant d'étudier à ce point de vue les dérivés nitrés de la mannite, et de rechercher si les éthers nitriques de cet alcool de constitution relativement simple étaient susceptibles d'acquérir des propriétés réductrices par le fait de la nitration.

Nitration de la mannite; hexanitromannite. — Nous avons pris :

Mannite pure fondant à 164-165°.....	10 ^{gr}
Acide nitrique fumant D = 51-52° B.....	50
— sulfurique D = 66° B.....	100

La mannite pulvérisée a été dissoute dans l'acide nitrique refroidi à — 5°; le mélange étant maintenu refroidi vers 0°, on a ajouté l'acide sulfurique peu à peu; la nitromannite se précipite; après une heure de contact, on lave, filtre et sèche. Le produit cristallisé dans l'alcool fond à 105-107°, il est constitué par de la mannite hexanitree (20^{gr},8 pour 10 gr. de mannite). Le dosage de l'azote par la méthode Schlœsing a donné : Az, 18,67; calculé pour $(\text{CH}_2\text{AzO}_2)_2(\text{CH.AzO}_3)_4$: Az, 18,5).

Pentanitromannite. — Nous avons obtenu ce corps en traitant par un courant de gaz ammoniac sec, une solution éthérée d'hexanitromannite (Tichanowitch); nous avons obtenu après purification en un produit blanc, cristallisé en aiguilles et fondant à 77-79°, 60 0/0 du poids de l'hexanitromannite.

Propriétés réductrices. — L'hexanitro et la pentanitromannite réduisent fortement la liqueur cupropotassique, par contre elle sont sans action sur la liqueur de Schiff (fuchsine décolorée par l'acide sulfureux).

La mannite se comporte donc comme la cellulose au point de vue du pouvoir réducteur qui est créé par le fait de la nitration,

mais la nitrocellulose et la nitromannite diffèrent par leur action sur la liqueur de Schiff.

Ces réactions sont particulièrement importantes, puisqu'elles sont utilisées pour la détermination et la différenciation des fonctions cétoniques et aldéhydiques des hydrates de carbone.

Aussi avons-nous cherché à les préciser et à comparer à ce point de vue différentes substances, mannite, mannite nitrée, cellulose nitrée. Nous avons employé le réactif de Schiff préparé suivant les indications de Villiers et Fayolle [*Bull. soc. chim.* (2), t. 44, p. 691]. Les colorations ont été notées après 5 jours de contact en tube bouchés d'un excès de chacun des produits expérimentés au contact de 25 cc. de réactif; nous avons expérimenté sur les mêmes substances l'action de la liqueur cupropotassique.

Voici les résultats :

Substance.	Liqueur fuchsine ac. sulfureux.	Liqueur cupropotassique.
Mannite.....	rien	rien
Hexanitromannite	rien	réduction
Pentanitromannite.....	rien	réduction
Cellulose.....	rien	rien
Oxycellulose	rouge	réduction
Nitrocellulose.....	rouge	réduction

On voit que les nitromannites sont réductrices mais non aldéhydiques, tandis que les nitro-celluloses sont à la fois réductrices et aldéhydiques.

Comparaison du pouvoir réducteur de l'hexanitromannite avec celui du glucose. — Le pouvoir réducteur a été mesuré par pesée du cuivre précipité; on a trouvé pour 5 minutes d'ébullition :

	Glucose à 4 p. 1000.	Nitromannite à 4 p. 1000.
CuO obtenu	10 cc..... 0.04	0.10
par calcination de	20 cc..... 0.10	0.21
Cu ² O précipité.	50 cc..... 0.22	0.48

Le pouvoir réducteur de la nitromannite est donc très considérable.

Réduction de la nitromannite et de la cellulose. — En traitant la nitrocellulose par le chlorure ferreux, on obtient de l'oxycellulose réductrice.

La réduction de l'hexa et de la pentanitromannite donne de la mannite dénuée de tout pouvoir réducteur.

Le produit obtenu fond en effet à 167° (mannite 165°, mannose, 132°).

Conclusions. — a) La penta et l'hexanitromannite réduisent énergiquement la liqueur cupropotassique ;

b) Cette propriété dans son intensité principale n'est pas attribuable à la formation de mannose ;

c) La nitromannite traitée par le chlorure ferreux donne de la mannite non réductrice. A ce point de vue elle ne se comporte pas comme les nitrocelluloses.

(Université de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

N° 6. — Sur les propriétés réductrices de certains éthers nitriques ; par MM. Léo VIGNON et F. GERIN.

En étudiant l'oxycellulose (1) l'un de nous a démontré que les nitrocelluloses possédaient des propriétés réductrices. Ces résultats ont été confirmés par G. Lunge et Bebie (2) et par B. Tallens (3).

La nitromannite possède les mêmes propriétés réductrices par rapport à la liqueur cupropotassique (4), il était intéressant, dès lors, de rechercher si d'autres éthers nitriques présentaient cette particularité.

Pour élucider la question nous avons préparé les dérivés nitrés de différents alcools mono et polyatomiques.

Alcools monoatomiques. — Les éthers nitriques des alcools méthylique et éthylique ont été préparés par la méthode Champion [*Bull. soc. chim.* (2), t. 22, p. 178], c'est-à-dire par réaction du dérivé sulfurique de l'alcool sur l'acide nitrique fumant :

2 parties d'alcool anhydre rectifié sur la chaux.

2 — d'acide sulfurique (66°).

ont été mélangés peu à peu en refroidissant sous un courant d'eau.

Le mélange abandonné à la température de 15° pendant 5 à 6 h. a été versé ensuite goutte à goutte, avec précaution, dans un mélange refroidi à —15° et constamment agité de :

2 parties SO^4H^2 66° B.

1 — AzO^3H 49° B.

Les opérations ont porté sur 50 gr. d'alcool méthylique et éthylique.

(1) *Comptes rendus*, 1898, 1899 et 1900.

(2) *Zeit. für Angewandte Chemie*, 1901, Heft 20.

(3) *D. ch. G.*, 1901, p. 215-216.

(4) *Comptes rendus*, 30 septembre 1901.

La nitration méthylique a été normale; la nitration éthylique a été explosive par deux fois, vers la fin de l'opération, sans cause apparente, avec dégagement de chaleur et inflammation de la masse; une troisième opération a été effectuée sans accident.

Nous avons obtenu :

CH^3AzO^3 distillant à 65-66°.....	15 ^{gr}
$\text{CH}^3\text{CH}^2\text{AzO}^3$ distillant à 87-88°.....	7

Ces deux corps sont sans action sur la liqueur cupropotassique.

Alcools polyatomiques. — Le *glycol* éthylénique a été nitré par la même méthode. Pour 10 gr. de glycol on a obtenu 9 gr. de glycol dinitré ne présentant pas d'action sur la liqueur cupropotassique.

10 gr. de *glycérine* ont fourni 14 gr. de trinitroglycérine. Cet éther ne réduit pas la liqueur cupropotassique.

L'*érythrite* a été nitrée de la façon suivante :

5 gr. d'*érythrite* ont été dissous dans 25 gr. d'acide nitrique fumant à 49° B., refroidi à — 15°.

Puis par addition de 50 gr. d'acide sulfurique à 66°, on a précipité le dérivé nitré; le mélange a été étendu ensuite dans un grand excès d'eau. Le précipité recueilli a été lavé, essoré et purifié par cristallisation dans l'alcool.

L'*érythrite* employée fondait à 125-126°, elle était sans action sur la liqueur cupropotassique.

La nitro-*érythrite* obtenue fondait à 61-62°.

Le dosage de l'azote par la méthode Dumas a donné : Az, 18,24; calculé : Az, 18,5. Le rapport des rendements était égal à 0,93.

La nitro-*érythrite réduite* à l'ébullition et à la longue, la liqueur cupropotassique.

La *mannite* (1) a fourni un dérivé hexanitré et un dérivé pentanitré réduisant tous les deux énergiquement la liqueur cupropotassique.

La *dulcite* fondant à 187-188°, sans action sur la liqueur cuivrique, donne un éther nitrique fondant après plusieurs cristallisations dans l'alcool à 94-95°.

Ce dérivé renferme : Az, 18,37; calculé : Az, 18,5; il *réduit* avec énergie la liqueur cupropotassique.

(1) *Comptes rendus*, 30 septembre 1901.

Conclusions. — En groupant ces résultats nous trouvons :

Dérivés nitrés de :	Pouvoir réducteur par rapport à la liqueur cupropotassique.
Alcool méthylique	nul
— éthylique.....	nul
Glycol (di).....	nul
Glycérine (tri).....	nul
Erythrite (tétra).....	faible
Dulcite (hexa).....	fort
Mannite (hexa).....	fort
— (penta).....	fort

Il semble donc, qu'au-delà d'une certaine atomicité les dérivés nitrés des alcools possèdent, par rapport à la liqueur cupropotassique un pouvoir réducteur caractéristique et spécial.

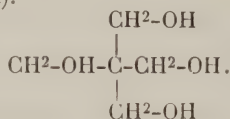
(Université de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

N° 7. — Dérivé nitrique de la pentaérythrite; par MM. Léo VIGNON et F. GERIN.

Nous avons montré dans une communication précédente que les éthers nitriques dérivant des alcools d'une certaine atomicité, réduisaient la liqueur cupropotassique.

Ce pouvoir réducteur, nul pour la trinitroglycérine, est sensible pour la tétranitroérythrite, très fort pour l'hexa et la pentanitromannite, et l'hexanitrodulcite.

Pour établir la théorie de ces phénomènes il était particulièrement intéressant d'étudier les dérivés nitrés de la pentaérythrite (diméthylolpropanediol).



Préparation de la pentaérythrite. — Un mélange formé de :

Eau	9lit
Formaldéhyde à 33 0/0.....	600 ^{gr}
Aldéhyde éthylique bouillant à 21°	60
Chaux en lait	160

a été abandonné à la température ordinaire, au bout de 15 jours, la masse, jusque-là incolore est devenue jaune clair; cette coloration a augmenté jusqu'à la fin de l'opération.

Après un mois, la chaux a été neutralisée exactement par l'acide oxalique : la liqueur provenant du mélange filtré a été évaporée jusqu'à consistance de sirop : on a obtenu 108 gr. de cristaux brun clair qui ont été dissous dans l'alcool; la solution décolorée par le noir animal a fourni 98 gr. de pentaérythrite fondant à 253°.

Ce corps ne possède aucune action réductrice sur la liqueur cupropotassique.

Préparation de la tétranitropentaérythrite. — Nous avons employé la méthode ordinaire (dissolution de la pentaérythrite dans l'acide nitrique fumant refroidi, addition d'acide sulfurique). Le dérivé nitré a été cristallisé plusieurs fois dans l'acétone qui le dissout facilement; des précipitations fractionnées de la solution acétonique par l'alcool ont toujours donné un produit fondant à 138-140°, ce qui indique la présence d'un seul dérivé.

Propriétés. — On obtient la tétranitropentaérythrite en prismes incolores fondant à 138-140°, peu solubles dans l'alcool et l'éther.

Ce corps déflagre par un chauffage brusque, il détone difficilement sous le choc.

Le dosage de l'azote par la méthode Dumas a donné : Az, 17.69 et 17.8; calculé pour $C \equiv (CH^2.AzO^3)^4$: Az, 17.72.

L'action du chlorure ferreux, de l'ammoniaque aqueuse, de l'ammoniaque alcoolique, du sulfure d'ammonium n'a pas régénéré de pentaérythrite, mais toujours le composé initial qui présente une grande résistance aux agents réducteurs.

La détermination du poids moléculaire par la méthode cryoscopique, dans l'acide acétique rectifié sur l'acétate de sodium sec et bouillant à 117-118° a donné (appareil Beckmann).

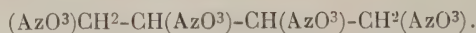
	A.	B.
Acide acétique dans le tube cryoscopique.....	16.630	15.800
Poids de substance.....	0.115	0.223
Temp. de congélation avant addition de substance..	16.44	16.39
— après — ..	16.35	16.22
Différence.....	0.09	0.17

D'après la formule $M = \frac{100pT}{la}$, on trouve : pour l'expérience A, $M = 300$; pour l'expérience B, $M = 317$; moyenne 313; calculé pour $C(CH^2.AzO^3)^4$, $M = 316$.

Ce corps ne présente aucune action sur la liqueur cupropotassique.

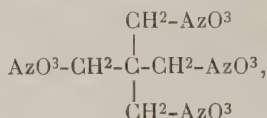
Conclusions. — Nous devons déduire de ces expériences :

1° Que les dérivés nitrés des alcools à chaîne ouverte dont l'atonicité est égale ou supérieure à H, manifestent des propriétés réductrices par rapport à la liqueur cupropotassique. Ex. : le dérivé tétranitré de l'érythrite.



les dérivés nitrés de la dulcité (hexa) et de la mannite (penta et hexa), à l'exclusion des dérivés nitrés des alcools méthylique, éthylique, du glycol et de la glycérine;

2° Que le dérivé tétranitré de la pentaérythrite



est dénué de toute propriété réductrice.

On doit donc admettre que certains éthers nitriques ont une constitution spéciale que nous établirons dans une prochaine communication.

(Université de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

N° 8. — Dérivés nitrés de l'arabite et de la rhamnité.

Constitution de certains éthers nitriques; par MM. Léo VIGNON et F. GERIN.

Nous avons démontré dans des communications précédentes que les éthers nitriques des alcools à chaîne ouverte dont l'atonicité est égale ou supérieure à 4, étaient doués de propriétés réductrices par rapport à la liqueur cupropotassique.

Ces conclusions sont confirmées par l'étude des dérivés nitrés de l'arabite et de la rhamnité.

D.-arabite pentanitrée. — Nous sommes partis de 10 gr. de d.-arabinose qui ont été réduits par 190 gr. d'amalgame de sodium à 2 1/2 0/0 en solution neutre (Kiliani), nous avons obtenu après purification 2 gr. d'arabite pure cristallisée fondant à 100-101° sans pouvoir réducteur.

Ce produit a été nitré en employant pour 1 gr., 5 gr. d'acide nitrique fumant (49°) refroidi à — 5°, après 1/4 d'heure de contact on a ajouté 10 gr. SO^4H^2 , 66° B. qui a précipité le dérivé nitré : on a versé le mélange dans l'eau glacée en excès et on a obtenu une substance sirupeuse blanche, incristallisable,

soluble dans l'alcool, l'éther et l'acétone; après dessiccation dans le vide on a dosé l'azote. Trouvé : Az, 18.4; calculé pour $\text{CH}^2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}^2$
 $\begin{array}{ccccc} | & | & | & | & | \\ \text{AzO}^3 & \text{AzO}^3 & \text{AzO}^3 & \text{AzO}^3 & \text{AzO}^3 \end{array}$: Az, 18.57.

Ce produit *réduit énergiquement* la liqueur cupropotassique.

Rhamnité pentanitrée. — On a réduit 10 gr. de rhamnose par 210 gr. d'amalgame de sodium (Fischer) et obtenu 1^{er},8 de rhamnité fondant à 122-123° ne réduisant pas.

La nitration suivant le procédé précédemment décrit a donné un produit pâteux blanc incristallisable peu soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, facilement soluble dans l'acétone renfermant. Trouvé : Az, 17.6; calculé pour $\text{CH}^3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}^2$
 $\begin{array}{ccccc} | & | & | & | & | \\ \text{AzO}^3 & \text{AzO}^3 & \text{AzO}^3 & \text{AzO}^3 & \text{AzO}^3 \end{array}$: Az, 17.9.

Ce corps *réduit avec énergie* la liqueur cupropotassique.

Constitution de certains éthers nitriques. — Comment peut-on interpréter les propriétés réductrices des éthers nitriques de certains alcools (érythrite, mannite, dulcité, arabite, rhamnité)?

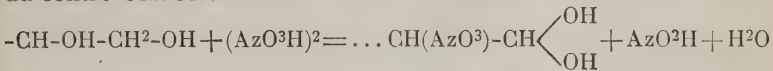
Les formules planes de ces alcools les représentent comme formés par des chaînes renfermant un certain nombre de groupes (-CH.OH-) terminées par (-CH³) ou (-CH².OH).

Par la nitration les groupes -CH.OH transformés en -CH.AzO³- deviennent acides. *Si ces groupes sont suffisamment nombreux* dans la molécule, le dérivé nitré du groupe alcoolique primaire terminal -CH²OH s'oxyde et donne un groupe (hydrate d'aldéhyde) -CH< $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$.

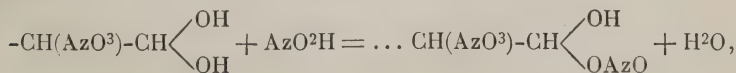
La formation de l'hydrate du chloral CCl³-CH< $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ est un exemple de cette réaction.

Dès lors la nitration des alcools à chaîne ouverte d'atomicité égale ou supérieure à H peut être représentée ainsi :

Dans une première phase l'acide nitrique oxyde le groupement CH².OH terminal en même temps qu'il éthérifie les groupements du centre CH.OH.

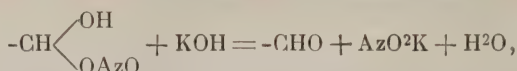


Dans une seconde phase l'acide nitreux réagit sur l'hydrate d'aldéhyde en donnant



Ce dérivé isonitrique réduira évidemment la liqueur cupropotassique.

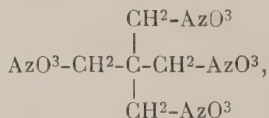
En effet on aura les deux réactions successives.



l'aldéhyde formée réduisant ensuite l'oxyde cuivrique.

Nos expériences montrent que cet éther d'hydrate d'aldéhyde ne peut se former que lorsque la somme des groupements acides $-\text{CH}.\text{AzO}^3-$ dans la molécule, est au moins égale à 2, c'est-à-dire lorsque la chaîne interne acquiert des propriétés suffisamment acides pour permettre la formation du groupement terminal hydrate d'aldéhyde $-\text{CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$ et de son éther.

L'influence de cette chaîne à groupement acide est mise en évidence par ce fait que l'éther tétranitrique de la pentaérythrite de Tollens



ne possède aucune action réductrice.

(Université de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Action des chlorures d'acides sur les éthers oxydes en présence de zinc; P. FREUNDLER (*C. R.*, t. 133, p. 1226; 20.5.1901). — A propos du travail de M. Descudé (*C. R.*, t. 132, p. 1129) sur l'action des chlorures d'acides sur les éthers oxydes en présence du chlorure de zinc, M. Freundler rappelle les recherches de M. Freund, sur la même action en présence de zinc; il rappelle aussi les résultats, publiés à la Société chimique (Procès-verbaux, *Bull.*, t. 23 p. 899 et t. 25, p. 3), qu'il a obtenus dans l'étude de l'action des chlorures d'acétyle, de butyryle et d'isovaléryle sur les oxydes d'éthyle et de méthyle-isoamyle en présence du couple zinc-cuivre. Il montre qu'à un moment donné de la réaction, les conditions de ses expériences sont les mêmes que celles où M. Descudé s'est placé. Il se réserve l'étude de l'action du couple zinc-cuivre sur le chlorure de succinyle en présence d'éther, et sur le chlorure d'acétyle en présence de formol et d'éther orthoformique.

R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 10 JANVIER 1902.

Présidence de M. AUGER, vice-président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. MONIOTTE (Maurice), préparateur au laboratoire de M. Moissan, 104, rue Saint-Maur;

M. NICOLARDOT (Paul), lieutenant d'artillerie, 22, rue d'Assas.

Sont nommés membres non résidents :

M. PERRIN (Félix), chimiste à l'usine Lumière, à Lyon-Monplaisir;

M. BLANC (Edouard), chimiste à l'usine Lumière, à Lyon-Monplaisir;

M. BOSSUET (H.), pharmacien-chimiste, rue Nationale, à Pontivy (Morbihan);

M. DEBŒUF (Fernand), pharmacien, 19, rue Dutot;

M. GIRAN, maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier;

M. GRANDERY, chimiste au laboratoire de teinture à l'Institut chimique de Nancy.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. MONNIER, directeur du Laboratoire cantonal de chimie agricole, 5, rue de l'Université, à Genève, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL;

M. DURAND (Ernest), chimiste, assistant au Laboratoire de chimie agricole, 59, villa des Grottes, à Genève;

M. VERDIER, 57, Clovelly Mansions Grays Inn Road, à Londres, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL;

M. le professeur RICARDO DE LA ACENA BATILANA, ingénieur, 8, rue Mathurin-Régnier, présenté par MM. CHABRIÉ et CARRÉ;

M. SIREYGEOL, 47, rue Escudier, à Boulogne-sur-Seine, présenté par MM. HANRIOT et BÉHAL;

M. POTTEVIN, directeur du service sanitaire au Havre, présenté par MM. ETARD et BERTRAND.

M. VAN EIJK, 46, rue du Bocage, a déposé un pli cacheté à la date du 28 décembre 1901.

M. CHUIT, à Genève, a déposé un pli cacheté à la date du 30 décembre 1901.

M. LEROY (Albert), 108, rue du Ranelagh, à Paris, a déposé un pli cacheté à la date du 6 janvier 1902.

M. CARI MANTRAND, a déposé un pli cacheté à la date du 8 janvier 1902.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Relance de vista sobre a questao dos vinhos portuguezes no brazil, de M. Ferreira da Silva.

On procède aux élections :

M. MOISSAN est nommé président.

MM. HALLER et ANDRÉ sont nommés vice-présidents.

M. BÉHAL est nommé secrétaire général pour deux ans.

M. HÉBERT est nommé vice-secrétaire pour deux ans.

MM. LEQUIN, BOUVEAULT, ENGEL, VERNEUIL et LINDET sont nommés membres du Conseil.

MM. CAZENEUVE et SABATIER sont nommés membres du Conseil non résidents.

En résumé le Conseil actuel est ainsi composé :

Président d'honneur : M. M. BERTHELOT.

Président : M. MOISSAN.

Vice-Présidents : MM. CARNOT, AUGER, HALLER et ANDRÉ.

Secrétaires : MM. BERTRAND et BÉHAL.

Vice-Secrétaires : MM. MOUREU et HÉBERT.

Trésorier : M. PETIT.

Archiviste : M. DESGREZ.

Membres du Conseil :

MM. HANRIOT,
MAQUENNE,
LAUTH,
HAMONET,
DELÉPINE,
LE CHATELIER,

MM. DUPONT,
LEQUIN,
BOUVEAULT,
ENGEL,
VERNEUIL,
LINDET.

Membres du Conseil non résidents : MM. DE COPPET, LÉO VIGNON, CAZENEUVE et SABATIER.

RAPPORT DE M. BÉHAL

Sur les travaux de M. DEBIERNE, proposé par la Commission des prix pour recevoir le prix Le Blanc et adopté par le Conseil.

M. DEBIERNE a débuté par l'étude de la chimie organique et a trouvé que le camphre actif se transforme sous l'influence du chlorure d'aluminium en camphre racémique dont il a démontré l'existence en le transformant par oxydation en acide camphorique racémique qu'il a dédoublé au moyen des sels de cinchonine en isomères actifs.

En collaboration avec M. Urbain, il a préparé les acétylacétates de fer, d'aluminium, de chrome, de manganèse et de cobalt. L'étude cryoscopique de ces dérivés a montré que tous ces éléments devaient être considérés comme trivalents dans ces combinaisons.

Le travail le plus important est la part qu'il a prise aux belles découvertes de M. et M^{me} Curie sur les corps radio-actifs. A la demande de ces savants, M. Debierné a étudié les méthodes de traitement de la pechblende et des résidus d'extraction de l'urané pour obtenir les corps radio-actifs. Il a imaginé des méthodes originales d'extraction qui n'ont pas encore été publiées et il organise le traitement de plusieurs tonnes de matière. Au cours de cette étude il a découvert qu'il devait exister un nouvel élément radio-actif voisin du thorium. Il l'a appelé *actinium* et il a cherché à l'extraire par des traitements appropriés. Par suite de la quantité infinitésimale d'actinium contenu dans les minerais (il est encore beaucoup moins abondant que le radium ou le polonium), les traitements qui commencent avec des quantités énormes de matières aboutissent à des fractions de substances très petites. Les opérations sont très pénibles, d'autant plus que l'actinium faisant partie d'un groupe analytique très compliqué, il faut suivre toutes les parties en étudiant le pouvoir radio-actif de chaque fraction. M. Debierné a ainsi obtenu des matières contenant de l'actinium extrêmement actives plus de 100,000 fois celle de l'uranium.

Il n'a pas encore pu jusqu'ici caractériser ce nouvel élément par d'autres propriétés que sa radio-activité. Il espère y arriver bientôt. Après un traitement qui a duré près d'un an, il a en ce moment à un état très concentré l'actinium provenant de plusieurs tonnes de minerai et il est en train de le purifier encore.

M. Debierne en même temps a étudié plus spécialement les propriétés radio-actives de l'actinium, il a montré que sa radio-activité pouvait se communiquer facilement et il a pu ainsi obtenir artificiellement des sels de baryum radio-actifs ayant presque toutes les propriétés des sels de radium (luminosité, rayonnement, etc.). Mais ces propriétés disparaissaient peu à peu avec le temps et le baryum radio-actif n'avait pas les raies spectrales du radium.

Enfin, en collaboration avec M. P. Curie, il a étudié le mode de propagation de la radio-activité et sa répartition sur les corps solides, liquides et gazeux.

Les deux collaborateurs ont montré que la radio-activité doit être considérée comme une forme nouvelle d'énergie, produite d'une façon continue seulement par les corps radio-actifs, mais que des corps quelconques pouvaient lui servir de support. Cette radio-activité se répand autour d'un corps radio-actif sur tous les corps environnants. On a pu ainsi, par des dispositifs particuliers obtenir des gaz, de l'eau distillée, des solutions salines, des liquides, des solides quelconques, très fortement radio-actifs.

Les travaux de M. Debierne sur les métaux radio-actifs ne sont pas encore terminés, mais les contributions importantes qu'il a apportées à l'étude de cette série de corps, font que le conseil lui décerne pour l'ensemble de ses travaux, le prix Le Blanc.

RAPPORT DE M. BÉHAL

Sur les travaux de M. BOUGAULT, proposé par la Commission des prix pour obtenir le prix de chimie organique.

Au cours d'une étude sur la réaction de Hübl, M. BOUGAULT a été amené à étudier les produits qui se forment lorsque l'on fait agir sur des combinaisons non saturées l'iode et l'oxyde de mercure en présence d'alcool ou d'éther humide. Parmi les combinaisons incomplètes, il a choisi les corps de la série aromatique bien connus, qui renferment comme chaîne latérale, soit le radical allyle, soit le radical propényle, et il a élucidé d'une façon très nette la différence d'action de son réactif suivant que cette chaîne est constituée par le premier ou le second groupe. Il trouve ainsi que lorsque la chaîne est propénylique, la molécule donne naissance à une aldéhyde, grâce à une transposition moléculaire, comme l'ont montré MM. Béhal et Tiffeneau. Il y a fixation d'une molécule

d'acide hypoiodeux, puis départ d'acide iodhydrique en même temps que se produit la transposition moléculaire. L'anéthol, par exemple, fournit dans ces conditions de l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique. Une réaction semblable a lieu avec l'isosafrol, l'isométhyleugénol, l'isoapiol, toutes molécules qui renferment la même chaîne latérale propylénique.

Cette même réaction appliquée aux composés allyliques, isomères des précédents, donne également dans une première phase, un composé d'addition avec l'acide hypoiodeux; mais un excès d'oxyde mercurique ne détruit pas ce composé, il n'y a pas formation d'aldéhyde.

Le styrolène dans une première phase donne le dérivé hypoiodeux, stable devant l'oxyde mercurique, mais que l'action ultérieure de l'azotate d'argent transforme en aldéhyde phényl-éthylque.

M. Bougault établit la constitution des nouveaux aldéhydes qu'il a préparés en étudiant leurs produits d'oxydation ultérieurs, c'est-à-dire les acides, les cétones acides et finalement les acides benzoïques substitués. Dans le cours de ces recherches, l'auteur a eu l'occasion de relever quelques erreurs qui avaient pris place dans la littérature chimique. C'est ainsi qu'il a montré que l'acide phlorétique considéré jusqu'à présent comme différent de l'acide hydroparacoumarique, lui est identique. Comme conséquence de ce fait, la prétendue synthèse de l'acide phlorétique, par Trinius, à partir de l'acide atropique, n'est pas exacte. Ce savant a obtenu ainsi, non pas de l'acide phlorétique, mais un acide isomère, l'acide paraoxyhydratropique. C'est en faisant de nombreux dérivés que M. Bougault a réussi à montrer que ces deux acides sont différents. Parmi ces dérivés il y en a qui sont complètement nouveaux, tandis que d'autres, déjà connus, ont été préparés par des méthodes nouvelles et souvent avantageuses.

En résumé, le travail de M. Bougault se recommande par l'application d'une réaction aussi simple qu'ingénieuse que l'auteur a employée à l'étude de deux séries de composés parallèles. Il en a élucidé le mécanisme avec beaucoup de soin et de perspicacité et est arrivé à corroborer par la voie synthétique les observations d'ordre analytique faites dans le cours de son étude.

Le Conseil de la Société Chimique est heureux de décerner à M. Bougault le prix de chimie organique.

RAPPORT DE M. BEHAL

Sur les travaux de M. CHARABOT proposé par la commission des prix pour recevoir le prix Louis Pillet.

Parmi les travaux, s'occupant des essences, et publiés dans notre *Bulletin*, la Commission a distingué ceux de M. Theulier et ceux de M. Charabot.

M. E. CHARABOT a publié, de 1896 à 1901, une première série de recherches qui ont *contribué à la connaissance des huiles essentielles*; il a, en particulier, montré que l'essence de lavande d'Espagne possède des caractères bien différents de l'essence française et renferme du bornéol, étudié l'essence de menthe française au point de vue de sa composition et de ses caractères spécifiques, déterminé la cause d'une maladie fréquente dans les champs de menthe du midi de la France : une piqûre d'insecte a pour effet de produire l'atrophie des organes de reproduction de la plante, en changeant le sens du pouvoir rotatoire de l'essence. En commun avec M. Pillet, il a signalé la présence de l'estragol dans le cerfeuil et fixé, pour la première fois, et d'une façon précise, les caractères analytiques des essences de néroli et de petit grain authentiques.

En tenant compte de ce fait que le linalol ne renferme qu'un seul atome de carbone asymétrique, M. Charabot a reconnu l'impossibilité de son inversion optique et appuyé ses conclusions sur l'expérience.

Enfin, et c'est en ceci que consiste la partie la plus originale de ses travaux sur les essences, M. Charabot a effectué toute une série de recherches sur *l'évolution des composés terpéniques dans les végétaux*. Ces recherches, poursuivies sans interruption depuis six ans, ont ouvert une voie nouvelle et donné lieu à la publication de seize notes (dont trois en commun avec M. Hébert) aux *Comptes rendus* et au *Bulletin de la Société chimique*, et d'un mémoire détaillé aux *Annales de Chimie et de Physique* (Thèse de Doctorat ès sciences).

Les conclusions qui en découlent peuvent se résumer ainsi : Les éthers prennent naissance par action directe des acides sur les alcools. L'éthérification s'effectue dans les organes verts sous l'influence d'un agent particulier qui paraît être une diastase à action réversible. L'éthérification est d'autant plus active que la plante est mieux organisée pour l'assimilation. Les alcools se

convertissent ensuite en aldéhydes ou en cétones correspondantes dans les organes où la respiration l'emporte sur l'assimilation.

Le but de ces recherches n'était pas simplement philosophique. L'auteur désirait connaître les relations qui existent entre les principales fonctions végétales et la nature des réactions chimiques se produisant au sein de la plante, en vue de se rendre en quelque sorte maître de ces réactions et d'aborder, d'une façon méthodique, le problème de la culture rationnelle des plantes à parfums, dont l'importance est considérable en ce qui concerne l'avenir économique du sud-est de la France.

La commission en tenant compte des conditions mêmes indiquées par le donateur du prix vous propose d'attribuer le prix Louis Pillet à M. Charabot, pour l'ensemble de ses recherches sur la genèse des essences, pour son ouvrage sur les essences (en collaboration avec MM. Dupont et Pillet) et surtout pour ses publications sur les essences de lavande, de menthe et de petit grain.

Le Conseil accepte les conclusions du rapport, en conséquence le prix Louis Pillet est attribué à M. Charabot.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 9. — Sur l'état du silicium dans les fontes et les ferrosiliciums à faible teneur; par M. P. LEBEAU.

Les différents auteurs qui se sont occupés de rechercher sous quelle forme existait le silicium dans les fontes et les aciers, n'ont pu jusqu'ici émettre une opinion décisive.

M. Osmond (1) continuant les déterminations calorimétriques de MM. Troost et Hautefeuille (2) sur des fers siliciés à teneur plus faible en silicium, conclut de ses déterminations que : « le silicium peut se combiner au fer avec dégagement de chaleur, mais le composé formé est dissocié par un excès de fer et ne subsiste que lorsque la pression du silicium dans l'alliage est suffisante ».

Dans son travail sur la résistance électrique des aciers, M. Lechatelier (3) admet par analogie avec ce qui se passe pour beaucoup

(1) OSMOND, *Comptes rendus*, 1891, t. 113, p. 474.

(2) TROOST et HAUTEFEUILLE, *ibid.*, t. 81, p. 264.

(3) LE CHATELIER, *Comptes rendus*, 1893, t. 126, p. 1709.

d'autres alliages, que dans les aciers, le silicium n'est pas isolé à l'état de siliciure, mais se trouve « à l'état de mélange homogène, dissolution solide ou mélange isomorphe, comme l'est le carbone de trempe ».

D'autre part, MM. Carnot et Goutal (1) ne purent isoler aucun siliciure défini des fontes siliciées ordinaires. Ils s'expriment ainsi : « Nous sommes portés à croire que le refroidissement produit la décomposition du siliciure SiFe ou bien que ce siliciure constitue avec l'excès de fer une dissolution solide ou mélange homogène. »

Enfin M. Stead (2) étudiant par les procédés micrographiques l'influence du silicium à des teneurs voisines de 4 0/0, admet que tout ce métalloïde est à l'état de solution solide dans le fer, qui garde sa forme habituelle, très bien développée.

De notre côté, nous n'avons rencontré aucun composé de fer et de silicium dans les résidus des traitements des fontes siliceuses par les réactifs les plus variés. Toutefois cette étude des fontes siliceuses et celle que nous avons faite des propriétés des siliciures de fer définis nous permettent d'affirmer que le silicium existe dans les fontes à l'état combiné sous la forme de siliciure SiFe^2 .

Il nous a été facile d'établir que le silicium est entièrement combiné dans ces produits métallurgiques par l'examen méthodique de leur résidu d'attaque par l'acide azotique ou le chlorure double de cuivre et de potassium. Nous nous étions assurés préalablement que ces réactifs étaient absolument sans action sur le silicium amorphe, alors même qu'il est très divisé. En chauffant pendant 12 heures un poids déterminé de silicium très léger provenant de la lévigation d'un silicium amorphe préparé par le procédé de M. Vigouroux, avec ces solutions, nous avons toujours retrouvé intégralement le silicium employé. Or, dans aucun cas, les résidus de l'attaque des fontes par ces mêmes liquides ne renfermaient de silicium libre. Il ne peut donc y avoir de doute sur ce point.

Il nous restait à déterminer la nature du composé défini de fer et de silicium pouvant exister dans ces produits.

Dans la série des expériences que nous avons faites sur la préparation des siliciures de fer définis et notamment dans l'étude des combinaisons qui sont susceptibles de prendre naissance, lorsque l'on fait varier les facteurs du système : cuivre, fer, sili-

(1) CARNOT et GOUTAL, *Annales des mines*, 1900, t. 17.

(2) STEAD, *Journal of the Iron Institut*, 1898.

cium, nous n'avons jamais obtenu de siliciure de fer renfermant une quantité de silicium inférieure à celle exigée par la formule SiFe^2 . Les seuls composés que nous avons pu préparer sont les siliciures Si^2Fe , SiFe et SiFe^2 .

Le siliciure de fer Si^2Fe ne se formant qu'en présence d'un grand excès de silicium, ne présente aucun intérêt dans ce cas. Quant au siliciure SiFe , l'examen de ses propriétés nous a montré qu'il était facilement dissociable et ne saurait exister dans un milieu pauvre en silicium. Cette facile dissociation a été établie dans un certain nombre d'expériences parmi lesquelles nous citerons la suivante :

Un poids déterminé de ce composé SiFe a été additionné d'une quantité d'argent suffisante pour le dissoudre complètement. On a fondu le mélange. Le culot obtenu a été ensuite traité par l'acide azotique. Le résidu insoluble renfermait au lieu du siliciure SiFe non magnétique, le siliciure SiFe^2 , magnétique et du silicium libre. Ce dernier a pu être isolé par l'action de l'acide fluorhydrique. En opérant sur très peu de matière nous avons pu obtenir une décomposition presque totale suivant l'équation :



Poids d'argent employé $16^{\text{gr}},8$; siliciure SiFe , $0^{\text{gr}},208$; Si libre isolé par HF , $0^{\text{gr}},031$ — théorie pour $2\text{SiFe} = \text{SiFe}^2 + \text{Si}$: Si libéré par $0^{\text{gr}},208$, SiFe $0^{\text{gr}},034$.

Le composé SiFe ne pourra donc exister en présence d'un excès de fer et ne peut en conséquence être un constituant des fontes siliceuses.

Il n'en est plus de même pour le siliciure SiFe^2 . Ce dernier ne se dissocie pas lorsqu'on le chauffe dans l'argent. Il se dissout dans ce métal en fusion, mais après refroidissement et attaque du culot par l'acide azotique, on le retrouve en totalité. Il n'y a pas trace de fer dans la solution, ni de silicium libre.

Les résultats ont été identiques, à la température d'ébullition de l'argent au four électrique et à la température de 1000° déterminée à l'aide de la pince thermo-électrique. Ce composé doit donc exister dans les fontes et il est facile d'expliquer pourquoi on ne peut le retrouver dans les résidus d'attaque par les réactifs habituels. En effet le siliciure SiFe^2 cristallisé préparé au four électrique est bien inattaquable par l'acide azotique étendu ou concentré, mais si on le porphyrise, il s'altère très lentement et après 10 à 12 heures, on constate la présence de fer en solution et la poussière cristalline examinée au microscope a perdu son éclat. Chaque

petit fragment est entouré d'une gaine de silice opalescente. Si l'on tient compte de la grande solubilité de ce composé dans le fer, on voit qu'il peut donner avec facilité une solution solide dans laquelle son état d'extrême division l'a rendu attaquable par les différents réactifs. Cette propriété était déjà manifeste pour un produit de synthèse très divisé. Ajoutons que la température de la formation et l'état allotropique du fer dans cette combinaison peuvent également jouer un rôle.

Nous pouvons donc conclure que les fontes siliceuses renferment tout le silicium à l'état combiné sous la forme du siliciure SiFe^2 . Ce composé étant très soluble dans un excès de fer donne facilement une masse homogène. Il ne pourra apparaître à l'état isolé dans les produits siliciés que lorsqu'il sera en proportion supérieure à celle que devra renfermer sa solution saturée dans le fer vers son point de solidification. Ces résultats sont d'ailleurs en parfait accord avec les expériences de M. Lechatelier et les examens métallographiques de M. Stead.

N° 10. — Action de quelques réactifs sur le silicium amorphe; par M. P. LEBEAU.

Dans le but de rechercher si le silicium libre pouvait être retrouvé dans les produits résultant de l'attaque des fontes siliceuses par différents composés, nous avons été amené à étudier l'action de quelques réactifs sur le silicium amorphe.

N'ayant pu trouver que fort peu d'indications sur ce sujet, nous avons pensé qu'il était utile de faire connaître les résultats de nos essais.

Comme il était vraisemblable d'admettre que le silicium libre existant dans les produits métallurgiques ne renfermant qu'une faible proportion de ce métalloïde pouvait être très divisé, nous avons fait nos expériences sur le silicium le plus ténu que nous ayons pu préparer. A cet effet, nous avons séparé par lévigation les parties les plus légères d'un silicium amorphe obtenu par le procédé de M. Vigouroux. L'action de chaque réactif a été étudiée de la façon suivante :

On a pesé une certaine quantité de silicium amorphe parfaitement sec et l'on a fait réagir les liquides généralement employés pour l'attaque des fontes en opérant soit à l'air libre, dans une capsule de porcelaine, soit dans un vase conique de Bohême, muni d'un bouchon et de tubes à dégagement permettant d'y faire passer un courant d'acide carbonique.

La durée de chaque essai était de 6 heures et l'on maintenait à une température voisine de 100° . Au bout de ce temps le liquide était versé sur un filtre taré afin d'y recueillir le silicium qui était lavé successivement à l'acide chlorhydrique au 1/10, puis à l'eau froide et finalement à l'eau bouillante. La dessiccation se faisait dans une étuve à 80° .

Voici les résultats obtenus :

NATURE DU RÉACTIF.	POIDS de silicium employé.	POIDS DE SILICIUM RETROUVÉ	
		dans l'air libre.	dans un courant de CO_2 .
	gr	gr	gr
Solution de chlorure cuivrique à 10 0/0.....	0,200	0,203	0,2004
Solution de sulfate cuivrique à 10 0/0.....	0,200	0,2002	0,2012
Solution de $\text{CuCl}_2 + \text{AzH}_4\text{Cl}$ à 10 0/0.....	0,200	0,1996	0,2008
Solution de $\text{CuCl}_2 + \text{KCl}$ à 10 0/0.....	0,200	0,2015	0,1998
Acide azotique étendu de son volume H_2O	0,302	0,3015	»

Notre essai concernant l'acide azotique ne fait que confirmer les expériences antérieures de M. Vigouroux (1) sur l'action de ce liquide sur le silicium, et qu'il a mentionnées dans son étude des propriétés de ce métalloïde.

Nous avons également fait agir dans les mêmes conditions une solution d'acide chromique à 10 0/0.

Le silicium a été pesé sur un filtre taré après destruction de l'acide chromique par l'acide chlorhydrique et l'alcool.

Poids de silicium employé.....	gr 0,2372
Poids de silicium retrouvé.....	0,2363

Comme dans l'attaque des fontes, il se produit un sel ferreux ou un sel ferrique, nous avons cru devoir étudier de même l'action d'une solution de chlorure ferrique et celle d'une solution de chlorure ferreux.

	Poids de silicium employé.	Poids de silicium retrouvé.
	gr	gr
Chlorure ferrique à 10 0/0.....	0,3135	0,3133
Chlorure ferreux à 10 0/0.....	0,229	0,2296

L'ensemble de ces résultats établit nettement la résistance du

(1) VIGOUROUX, *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 12, p. 5.

silicium, même très divisé, aux réactifs employés généralement pour l'attaque des fontes et des aciers.

On peut donc être certain que son absence dans les résidus d'attaque de ces produits, provient bien du fait que le silicium s'y trouve sous forme de combinaison et non à l'état libre.

**N° 11. — Sur la cémentation du fer par le silicium ;
par M. P. LEBEAU.**

Dans son étude sur le silicium de fer SiFe^2 , M. Moissan a observé que la combinaison du fer avec le silicium pouvait s'effectuer avant la fusion de l'un ou l'autre des éléments. Il chauffait à la température d'une bonne forge, des cylindres de fer doux, au milieu de cristaux de silicium. Dans ces conditions, la métalloïde n'avait pu être fondu : cependant les cylindres de fer, bien qu'ayant conservé leur forme, étaient transformés en siliciure, jusqu'à l'axe même du cylindre. Ils renfermaient 2 0/0 de silicium combiné.

Nous avons eu récemment l'occasion de constater un fait du même ordre, mais produit à des températures beaucoup plus basses, et qui rapproche cette action du silicium sur le fer, de la cémentation du même métal par le carbone.

Si l'on chauffe un mélange intime de fer réduit et de silicium très divisé à 950° dans le vide ou dans un courant d'hydrogène, la combinaison s'effectue entre ces deux éléments à une température très éloignée de celle de leur fusion.

Le mélange de fer et de silicium qui avait été comprimé en petits cylindres a été retrouvé sans changement de forme ; il avait acquis une solidité plus grande, mais présentait comme précédemment une cassure terne, d'un aspect spongieux. Traité par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique il se dissolvait sans laisser de résidu, tout le silicium était entré en combinaison.

Afin de voir si cette facilité de combinaison pouvait être attribuée seulement à l'état de division des matières employées, nous avons chauffé dans les mêmes conditions un petit parallépipède de fer doux, dont l'une des faces était polie, et sur laquelle nous avons simplement posé des cristaux de silicium. Après 5 à 6 heures de chauffe à la même température nous avons examiné cette surface polie. Nous avons pu constater à l'œil nu que chaque cristal avait en quelque sorte tracé l'image de sa face adhérente au fer. Les contours en étaient légèrement ombrés.

Des faits de même ordre ont été observés avec le nickel et le cobalt.

Nous nous proposons d'étudier d'une façon plus approfondie cette cémentation du fer et d'autres métaux par le silicium, de voir notamment si la présence de certains gaz, tels que l'azote, l'oxyde de carbone, n'influe pas sur la marche du phénomène. En outre nous pourrons l'appliquer à l'étude métallographique des combinaisons métalliques du silicium.

**N° 12. — Sur les alliages d'aluminium et de magnésium ;
par M. O. BOUDOUARD.**

Une étude précédente sur la fusibilité des alliages d'aluminium et de magnésium (1) m'avait fait prévoir l'existence d'au moins deux combinaisons définies : Al Mg^2 et Al Mg . En utilisant les données fournies d'une part par la métallographie microscopique, d'autre part par les méthodes chimiques, je suis arrivé à isoler, en plus des deux combinaisons précitées, la combinaison Al^4Mg .

Pour éviter de préparer un grand nombre d'alliages de compositions différentes, j'ai essayé d'appliquer à l'aluminium et au magnésium la méthode de superposition des métaux préconisée par M. Le Chatelier (2) pour les alliages cuivre-aluminium et cuivre-zinc. Aux difficultés inhérentes à la méthode elle-même (formation d'une couche d'oxyde à la surface des métaux), s'ajoute une nouvelle due à la facilité avec laquelle le magnésium brûle à l'air. Quoique j'aie tenté bien des fois de fondre les deux métaux sous le chlorure de sodium, sous un mélange à poids égaux de chlorure de sodium et de potassium, sous le charbon, soit simultanément, soit successivement, je n'ai eu que des résultats peu satisfaisants.

En employant 5 gr. de chaque métal, et variant autant qu'il était possible, le procédé opératoire, je n'obtenais jamais que des culots de 6 à 7 gr. De plus, si la partie inférieure du culot métallique était très compacte, la partie supérieure, au contraire, était excessivement cassante, même entre les doigts (nous verrons plus loin que la combinaison AlMg est excessivement fragile).

L'examen micrographique de la partie compacte, dans deux essais, m'a permis de mettre en évidence les cristaux d'une combinaison dont l'analyse conduit à la formule Al^4Mg . Dans un cas,

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 27, p. 5.

(2) *Bull. Soc. encouragement*, septembre 1900.

par simple polissage, on aperçoit, même à l'œil nu, de longues aiguilles qui, examinées au microscope, rappellent beaucoup la cémentite. Dans l'autre cas, les cristaux ne sont apparus qu'après attaque de la surface polie par l'acide chlorhydrique à 10 0/0 : ils se présentent sous la forme de magnifiques dendrites. Dans les deux cas, les cristaux de la combinaison définie ont été séparés par attaque du culot par l'acide chlorhydrique à 10 0/0. L'analyse a donné : 1° Al, 81.5, et Mg, 18.9; 2° Al, 82.3, et Mg, 17.5.

Dans un essai de superposition par fusion dans le gaz d'éclairage, j'ai obtenu un culot métallique dont l'analyse de la partie compacte a donné : Al, 83.2, et Mg, 16.8; et celle de la partie cassante : Al, 53.5, et Mg, 46.5.

Enfin dans une fusion faite avec 85 d'aluminium et 15 de magnésium sous un mélange de fluorure de calcium et de cryolithe, j'ai eu un culot très homogène, en suspension dans le bain des sels fondus; au microscope, même après attaque par l'acide chlorhydrique, la potasse ou l'iode, la surface polie ne laisse rien apparaître. Le métal, maléable, a donné à l'analyse 80,4 d'aluminium et 19,6 de magnésium.

Etant donnés ces premiers résultats, j'ai donc été obligé de reprendre la méthode ordinaire : faire une série d'alliages de compositions différentes, et les étudier successivement de façon à ne pas laisser inaperçues quelques combinaisons.

Métallographie microscopique. — En faisant varier les proportions d'aluminium de 0 à 100, j'ai préparé une série de neuf échantillons qui ont été examinés au microscope Le Chatelier. L'examen des surfaces polies était fait avant et après attaque par des réactifs convenables. L'acide chlorhydrique à 10 0/0 m'a donné de bons résultats avec tous les alliages; la potasse à 10 0/0 convient pour les alliages riches en aluminium et le chlorure d'ammonium à 10 0/0 pour ceux riches en magnésium. Les attaques ont toutes eu lieu au trempé. Voici les résultats que j'ai obtenus.

L'acide chlorhydrique et la potasse décèlent l'existence, dans l'échantillon 70Al-30Mg, de magnifiques dendrites, dont quelques-uns rappellent les formes cristallines hexagonales de la glace. L'attaque de l'échantillon 30Al-70Mg par l'acide chlorhydrique et le chlorure d'ammonium met à nu des cristaux arborescents très nets, noyés dans une masse de texture analogue à la perlite, formée très probablement par un eutectique.

L'examen micrographique de l'échantillon 50Mg-50Al ne m'a donné rien de bien net. Cet alliage est d'ailleurs très cassant, et le polissage, déjà difficile par suite du peu de dureté du métal, l'est

encore plus à cause des nombreuses cavités que l'on voit sur la surface polie. L'échantillon 40Al-60Mg, par une attaque modérée à l'acide chlorhydrique, présente des cristaux irréguliers.

Combinaisons définies. — Dans cette dernière partie du mémoire, je vais indiquer les moyens qui m'ont permis d'isoler les combinaisons définies de magnésium et d'aluminium, par suite de confirmer les indications données par l'étude de la fusibilité de ces alliages, ainsi que par leur examen microscopique.

1° **AlMg².** — La composition centésimale théorique de cet alliage correspond à 36 d'aluminium et 64 de magnésium.

Le meilleur procédé permettant d'isoler la combinaison AlMg² consiste à traiter à froid le culot métallique 30Al-70Mg par le chlorhydrate d'ammoniaque à 10 0/0; il se fait un dégagement gazeux, et il reste dans le fond du verre une poudre cristalline que l'on recueille et analyse.

Ces cristaux sont très longs à laver, et ils s'altèrent par un lavage prolongé à l'eau froide ou chaude : les métaux s'oxydent. Le mieux est de les laver à l'eau aiguisée chlorhydrique, à l'eau et à l'alcool; on sèche rapidement et on passe au tamis 100. Les cristaux restant sur le tamis sont analysés. Les résultats obtenus sont très concordants :

Al.....	35.4	36.7	35.8	35.8	34.9	35.4
Mg.....	64.4	63.2	64.3	64.1	65.1	64.5

On peut enfin isoler la combinaison AlMg² par l'emploi de l'acide chlorhydrique à 10 0/0; un essai m'a donné 34,5 d'aluminium, magnésium non dosé.

Ayant fait un alliage répondant à la formule théorique AlMg²(36Al et 64Mg), et l'ayant traité par le chlorhydrate d'ammoniaque à 10 0/0, il s'est séparé une poudre cristalline qui a donné à l'analyse : Al, 35.4, et Mg, 64.5.

La densité de AlMg² déterminée par les liquides lourds est égale à 2,03.

2° **AlMg.** — La composition centésimale théorique de cet alliage correspond à 52,9 d'aluminium et 47,1 de magnésium.

Pour obtenir cette combinaison définie, il suffit de traiter à chaud les culots métalliques 40Al-60Mg et 50Al-50Mg par le chlorhydrate d'ammoniaque à 10 0/0. La poudre cristalline obtenue ainsi est très difficile à laver, et si l'on prolonge trop longtemps le lavage à l'eau bouillante, une grande partie est transformée en oxydes. Il est préférable de laver à l'eau acidulée chlorhydrique, à l'eau, à l'alcool; on sèche et passe au tamis 100. Les cristaux

restant sur le tamis sont débarrassés des oxydes qui les souillent à l'aide de l'iodure de méthylène, en utilisant les différences de densités.

L'analyse a donné les résultats suivants :

1° Pour les cristaux venant du culot 40Al-60Mg : Al, 52.1, et 53.4; Mg, 48.0 et 46.3.

2° Pour les cristaux venant du culot 50Al-50Mg : Al, 51.4 et 51.5; Mg, 48.4 et 48.6.

J'ai indiqué, précédemment, qu'en essayant de faire des culots métalliques par superposition des deux métaux, la partie supérieure de ces culots était toujours excessivement cassante; l'analyse de quelques fragments m'a donné : Al, 53.5, et Mg, 46.5.

La densité de AlMg déterminée par les liquides lourds est égale à 2,15.

3° Al⁴Mg. — La composition centésimale théorique de cet alliage correspond à 81,8 d'aluminium et 18,2 de magnésium.

Le meilleur procédé permettant d'obtenir la combinaison définie Al⁴Mg consiste à traiter le culot 70Al-30Mg par l'acide chlorhydrique à 100/0, à froid. Il reste une poudre cristalline que l'on lave rapidement à l'eau et à l'alcool, et que l'on sèche. Elle donne à l'analyse 82 d'aluminium et 18,1 de magnésium. Ces résultats s'accordent avec ceux mentionnés dans la première partie de ce mémoire, et que je rappellerai simplement :

Al.....	81.5	82.3	83.2	80.4
Mg.....	18.9	17.5	16.8	19.6

La densité de cette combinaison définie, déterminée par la méthode des liquides lourds, est égale à 2,58.

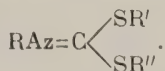
(Travail fait au Collège de France.)

N° 13. — Composés sulfurés et azotés. — I. Éthers imidodithiocarboniques : formation, constitution et réactions générales; par M. Marcel DELÉPINE.

Il y a quelques années (1), j'ai montré que le sulfure de carbone se combine aux dérivés méthyléniques des méthyl- et éthylamines et indiqué comment l'iodure de méthyle réagit sur les composés engendrés. En particulier, l'iodure de méthyle réagit sur la diméthylformocarbthialdine avec production de formal

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), 1896, t. 45, p. 891 et 900; *Ann. Chim. Phys.* (7), t. 9, p. 119.

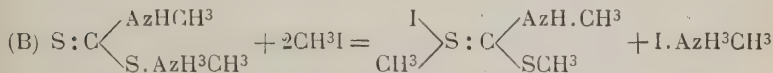
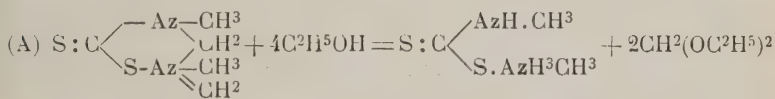
diéthylique, d'iodhydrate de méthylamine et, enfin, d'un iodhydrate cristallisé d'une base sulfurée et azotée $C^4H^9AzS^2$ qui a été étudiée au point de vue de ses dédoublements par l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque : le schéma $CH^3Az:C(SCH^3)^2$ fut attribué à la base, ce qui en faisait un méthylimidodithiocarbonate diméthylique, c'est-à-dire le terme trisubstitué le plus simple d'une nouvelle série de composés ayant pour formule générale :



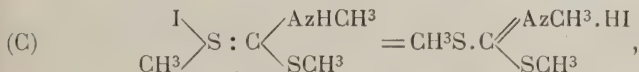
Toutefois, cette constitution n'avait été proposée qu'avec réserve. J'ai donc entrepris un travail plus complet sur la question et puis apporter aujourd'hui de nombreuses et nouvelles recherches sur ces composés dont j'ai préparé dix termes, de C^4 à C^{10} .

I. — FORMATION.

La réaction génératrice du composé $C^4H^9AzS^2$ avait été exprimée par les équations :



Ensuite, grâce à une permutation des variations des valences du soufre et de l'azote, entraînant un déplacement de la double liaison, on avait :

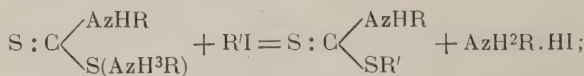


c'est-à-dire l'iodhydrate trouvé. Bref, tout le poids des substitutions était supporté par le soufre sans que l'azote y participât.

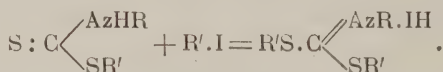
Il en est effectivement bien ainsi, car la diéthyl- et la diisobutylformocarbothialdine opposées à l'iodure de méthyle fournissent les corps prévus, $C^2H^5Az:C(SCH^3)^2$ et $C^4H^9Az:C(SCH^3)^2$ et la diméthylformocarbothialdine opposée à l'iodure d'éthyle, le composé également prévu $CH^3Az:C(SC^2H^5)^2$.

Mais le fait suivant est bien plus convaincant et plus utile au point de vue pratique : si l'équation B est exacte, il est superflu

de passer par l'intermédiaire des carbothialdines et l'on doit obtenir d'emblée les iodhydrates des éthers imidodithiocarboniques en faisant réagir un iodure alcoolique sur la combinaison sulfocarbonique d'une amine primaire, c'est-à-dire sur le thiosulfocarbamate $S:C \begin{smallmatrix} \text{AzHR} \\ \text{S.AzH}^3\text{R} \end{smallmatrix}$. L'iodure réagira sur ce composé comme sur un sel quelconque :

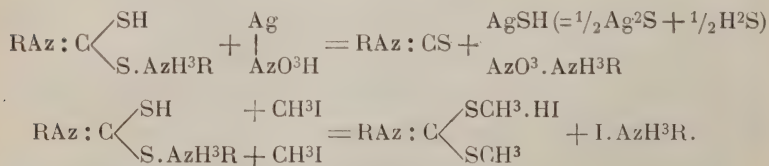


ensuite, le radical R' d'une seconde molécule d'iodure se fixera sur le soufre du $S:C$ pendant que l'I formera l'acide iodhydrique salifiant avec l'H du groupe AzHR :



C'est là une explication un peu plus détaillée des équations B et C, qui trouve sa légitimité dans la facilité avec laquelle on prépare par ce procédé les éthers imidothiocarboniques substitués. Il suffit, en gros, de faire réagir le sulfure de carbone, puis un iodure alcoolique, sur une amine primaire diluée de quelques volumes d'alcool. On verra plus tard les réactions accessoires de la réaction fondamentale.

S'il répugne à l'esprit d'admettre les permutations exigées, il n'y a qu'à supposer que les thiosulfocarbamates ont pour constitution $\text{RAz} = C \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{S.AzH}^3\text{R} \end{smallmatrix}$; cette formule rend très facilement compte de leurs réactions, par exemple, la formation des sénevoles et des éthers en question :



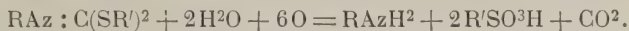
Mais, en somme, c'est faire auparavant une transposition que l'on faisait après.

II. — CONSTITUTION.

Elle résulte évidemment, tant des anciennes expériences prises très affirmativement, que des réactions synthétiques exposées

ci-dessus. Mais je puis y ajouter un fort contingent d'expériences décisives.

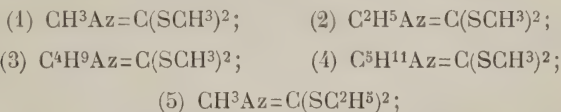
Oxydation par l'acide nitrique. — J'avais déjà signalé, sans autre recherche, que cet agent ne donnait pas trace d'acide sulfurique. La réaction est, en effet, quantitativement la suivante :



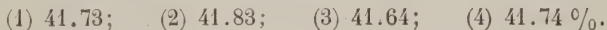
Il se forme l'acide sulfonique correspondant à l'iodure alcoolique employé, l'amine primitive est régénérée et le carbone central provenant du sulfure de carbone reparait sous forme de CO_2 . Cela se lit sur la formule de constitution.

Pour effectuer l'oxydation, on mêle l'éther imidé avec son volume d'eau et on y ajoute de l'acide nitrique pur, en agitant; le produit se dissout, puis s'oxyde en dégageant des torrents de vapeurs rutilantes; on termine au bain-marie en ajoutant un grand excès d'acide nitrique, dont on répète au besoin les affusions; on évapore à fond pour chasser l'acide nitrique; on ajoute enfin du carbonate de baryum ou de l'eau de baryte pour avoir des sels barytiques. Dans le premier cas, on n'a pas tout l'acide sulfonique, l'autre partie étant à l'état de sulfonate d'amine qu'on retrouve dans les eaux-mères quand on précipite le sel de Ba par l'alcool; dans le second cas, avec un excès d'eau de baryte, on a tout l'acide sulfonique et on peut même, par distillation, régénérer l'amine pour la caractériser: on enlève ensuite l'excès de baryte par CO_2 , on concentre et on fait cristalliser en s'aidant au besoin d'alcool.

Les éthers suivants :



ont été soumis à l'oxydation. Les quatre premiers ont donné des sels dont la teneur en baryum après dessiccation à l'étuve fut trouvée respectivement de :



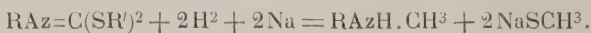
alors que la formule $(\text{CH}^3\text{SO}_3)^2\text{Ba}$ exige 41.94 (1). Le cinquième,

(1) Le méthylsulfonate de baryum peut contenir des quantités d'eau de cristallisations variées : $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$ H_2O , suivant la concentration de l'alcool et la température.

$\text{CH}^3\text{Az}=\text{C}(\text{SC}^2\text{H}^5)^2$, à conduit à l'éthane-sulfonate de baryum $(\text{C}^2\text{H}^5\text{SO}^3)^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$ dont l'analyse a été faite complètement. Trouvé : H^2O , 5.08; Ba, 36.67; C, 12.78; H, 3.39 — calculé : H^2O , 4.83; Ba, 36.77; C, 12.85; H, 3.23.

Enfin, dans le premier et le cinquième éther, la méthylamine a été caractérisée par son picrate; dans le quatrième éther, on a analysé l'amine régénérée en la transformant en chlorhydrate et chloroplatinate : on a trouvé 28.42 0/0 de Cl dans le premier sel et 33.55 0/0 de Pt dans le second, alors que ces sels d'amylamine exigent respectivement 28.68 et 33.39.

Hydrogénation. — Le sodium réagissant sur une solution alcoolique d'éther imidodithiocarbonique transforme celui-ci en une amine secondaire méthylée et en mercaptide de sodium, suivant une réaction où le carbone central entre en jeu :



Ainsi, l'éther $\text{CH}^3\text{Az}:\text{C}(\text{SCH}^3)^2$ a fourni de la diméthylamine (fus. du picrate à 155°); l'éther $\text{C}^5\text{H}^{14}\text{Az}:\text{C}(\text{SCH}^3)^2$ a fourni de la méthylamylamine (Cl dans le chlorhydrate sec = 25.65 0/0 au lieu de 25.76, et du mercaptide de sodium, lequel s'est transformé en milieu acide en présence d'un excès de HgCl^2 , en chloromercaptide CH^3SHgCl (trouvé : Hg, 71.38 — calculé : Hg, 70.82); enfin, $\text{C}^2\text{H}^5\text{Az}:\text{C}(\text{SC}^2\text{H}^5)^2$ a conduit à un picrate d'amine fusible au-dessous de 100° (le picrate d'éthylamine fond à 164°), à un chlorhydrate soluble dans le chloroforme et à un chloroplatinate cristallisable en longues aiguilles fusibles à $207\text{--}208^\circ$, — tous caractères qui n'appartiennent pas à l'éthylamine, mais se rapportent à la méthyléthylamine. La méthyléthylamine ainsi produite contenait cependant encore un peu d'éthylamine dont elle subjuguait la plupart des propriétés.

III. — SELS. FONCTION BASIQUE.

Sels minéraux. — Les dits éthers sont solubles dans les liqueurs acides, d'où les alcalis fixes, l'ammoniaque et les carbonates les précipitent; mais ce n'est guère qu'avec le premier terme $\text{CH}^3\text{Az}:\text{C}(\text{SCH}^3)^2$ que l'on peut préparer des sels à acide minéral : j'ai obtenu un iodhydrate $\text{C}^4\text{H}^9\text{AzS}^2$, HI magnifiquement cristallisé et un sulfate $\text{C}^4\text{H}^9\text{AzS}^2$, SO^4H^2 également fort bien cristallisé. Les autres éthers, dans les quelques essais que j'ai tentés, ne m'ont pas fourni de sels solides, mais seulement des huiles plus ou moins solubles dans l'alcool, précipitables par

l'éther; je ne me suis donc pas appesanti sur la préparation de ces sels et j'ai préféré fixer les idées sur la force de ces bases.

Elles ne font virer ni la phtaléine, ni le tournesol; le méthylorange, au contraire, les caractérise comme monoacides. A cet égard, l'étude alcalimétrique du sulfate $C^4H^9AzS^2$, SO^4H^2 est très instructive; la baryte, en présence du tournesol et de la phtaléine, y décèle 42.06 0/0 d'acide sulfurique dans les deux cas, soit la totalité (calculé, 42.03 0/0); tandis que le méthylorange n'en accuse que 21.02, c'est-à-dire exactement la moitié; l'hypothèse que la base est monoacide au méthylorange seulement exigerait précisément le nombre obtenu.

Ce sont donc des *bases faibles*; cela résulte plus directement des recherches calorimétriques faites sur l'iodhydrate du méthylimidodithiocarbonate diméthylque. On a trouvé :

Chaleur de dissolution de $C^4H^9AzS^2.HI$ dans 4 lit. d'eau.....	Cal —7,5
— — — dans 2 lit. d'eau.....	—7,4
Action de KOH diss. sur l'iodhydrate diss. dans 2 lit.....	+4,5

En faisant abstraction de la variation thermique occasionnée par la dissolution d'une faible fraction de l'éther dans l'eau, on tire des résultats précédents :

$C^4H^9AzS^2$ liq. + HI diss. = $C^4H^9AzS^2.HI$ diss.....	Cal + 9,2
$C^4H^9AzS^2$ liq. + HI gaz = $C^4H^9AzS^2.HI$ sol. crist.....	+36,2

Ces chiffres sont d'accord avec la facile dissociation des sels, leur décomposition par les alcalis et l'ammoniaque, leur absence d'action sur la phtaléine et le tournesol; ils indiquent au contraire une action sur le méthylorange. Ils m'ont servi de guide dans diverses circonstances, l'iodhydrate étant le premier composé que j'aie eu à étudier dans cette série.

Picrates. — Si les acides minéraux ne donnent point facilement de sels solides, l'acide picrique, par contre, engendre avec la plupart des éthers imidodithiocarboniques, des sels jaunes bien cristallisés dont la description se trouvera plus loin.

Pour les préparer, on mêle la base avec un excès sensible d'une solution éthérée d'acide picrique saturée à froid; il se produit aussitôt un trouble laiteux qui s'organise plus ou moins rapidement en cristaux, mais qui peut aussi se séparer sous forme d'une huile jaune-orangé, parfaitement limpide et fluide pendant des journées. Les picrates des éthers C^4H^9Az et $C^3H^{11}Az:C(SCH^3)^2$, et celui de l'éther $C^5H^{11}Az:C(SC^2H^5)^2$ ont refusé de cristalliser.

Ces picrates ne se dissolvent que peu dans l'eau; à l'ébullition, ils se dissocient, la base étant entraînée par la vapeur. L'alcool, le chloroforme, le benzène et l'éther les dissolvent d'autant plus facilement que leur poids moléculaire est plus élevé — et les trois premiers solvants les dissolvent assez pour que l'addition de la base à leur solution saturée à froid d'acide picrique ne détermine point la séparation du picrate.

Leur formule est $\text{RAz} \cdot \text{C}(\text{SR}')^2$, $\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^3\text{OH}$, ainsi que je m'en suis assuré en dosant l'acide picrique sous forme de sel ammoniacal, ce qui se fait très simplement en mêlant le picrate dans une capsule tarée avec un excès d'ammoniaque, évaporant au bain-marie (la base est entraînée) et séchant à 100° , ou bien en soustrayant par l'ammoniaque aqueuse l'acide du sel mis en solution étherée. Par le premier moyen les picrates $\text{C}^4\text{H}^9\text{AzS}^2$ et $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{AzS}^2$, $\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^7$ ont donné respectivement 63.6 et 60.5 d'acide picrique au lieu de 62.9 et 60.6; par le second, le picrate du dérivé benzylé $\text{C}^7\text{H}^7\text{Az} \cdot \text{C}(\text{SCH}^3)^2$ a fourni 52.7 d'acide contre 52.05 exigé par la théorie.

IV. — ACTION DE QUELQUES SELS MÉTALLIQUES (SELS DOUBLES).

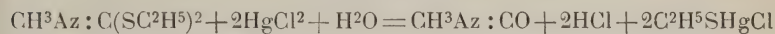
Les sels de quelques métaux lourds exercent des actions fort remarquables.

Action de HgCl^2 ; chloromercurates. — Ainsi que je l'ai indiqué dans mon premier mémoire, le sublimé forme avec la solution chlorhydrique de la base $\text{C}^4\text{H}^9\text{AzS}^2$ un sel double cristallisé dont je n'avais pas déterminé la formule.

Les homologues donnent la même réaction, sauf toutefois certains termes qui donnent des sels incristallisables, parfois parfaitement fluides et conservant cet état pendant plusieurs journées. Enfin, suivant l'excès ou le défaut du sel mercuriel on peut obtenir plusieurs chloromercurates, tout au moins pour les premiers termes. Ces sels doubles se préparent tous avec la solution aqueuse de sublimé saturée à la température ordinaire et la solution chlorhydrique des bases. Leur formule est $\text{RAz} \cdot \text{C}(\text{SR}')^2$, HCl , $n \text{ HgCl}^2$ ($n=1, 2$ ou 3); ils sont insolubles dans l'eau et l'éther, un peu solubles dans l'alcool, fusibles à des températures inférieures à 200° .

Ce n'est pas tout; soit un sel liquide, celui que donne la base $\text{CH}^3\text{Az} \cdot \text{C}(\text{SC}^2\text{H}^5)^2$, par exemple; si on l'abandonne au contact des eaux-mères pendant plusieurs semaines dont l'attente de le voir cristalliser, on observe effectivement que le liquide se remplit de

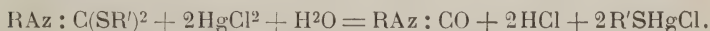
longues aiguilles; en même temps on remarque une odeur piquante. Mais les cristaux ne contiennent pas d'azote et ne sont autre que le chloro-mercaptide C^2H^5SHgCl ; on y a trouvé : Az, 0.00; Hg, 67.25 et Cl, 12.57, alors que la formule exige : Hg, 67.47 et Cl, 11.94. La réaction peut s'exprimer par la relation :



L'odeur piquante est due à l'existence momentanée de la carbimide.

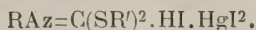
Cette formation tardive de chloromercaptide de mercure a été également observée avec d'autres huiles; on peut la rendre très rapide en opérant à chaud en présence d'un peu d'alcool : par exemple, après avoir mis les bases CH^3Az et $C^4H^9Az : C(SCH^3)^2$ dissoutes dans HCl, en contact avec une quantité insuffisante de $HgCl^2$, on a séparé le chloromercurate cristallisé formé, et ajouté au filtrat un fort excès de sublimé et un peu d'alcool, puis on a fait digérer au bain-marie le précipité formé de nouveau. Dans les deux cas, on a obtenu des cristaux ne fondant pas sans décomposition et répondant à la formule CH^3SHgCl (trouvé : Hg, 70.56 et 70.1 — calculé : Hg, 70.80).

Il s'ensuit que les chloromercurates ne sauraient être préparés à chaud, sinon on aurait la réaction :



Naturellement, la carbimide ne subsiste point, mais se décompose peu à peu en $CO^2 + AzH^2R$.

Iodomercurates. — La même observation ne s'étend pas aux iodomercurates. On forme ces sels doubles en faisant réagir une solution de base sous forme d'iodhydrate ou de tout autre sel, sur une solution très concentrée d'iodomercurate de potassium, ce qui détermine la formation d'un précipité jaune déjà cristallin, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool bouillant d'où il se sépare sous forme de magnifiques aiguilles jaunes, d'un grand éclat. On les obtient aussi par l'action de l'iodure de potassium sur les chloromercurates, en présence d'alcool. Je n'ai préparé qu'un certain nombre de ces composés dont la formule est :



Quelques termes supérieurs sont huileux.

Action de $PtCl^4$; chloroplatinates. — Cette tendance à former des sels persistant dans leur état liquide, signalée à plusieurs reprises, disparaît dans les chloroplatinates. En ajoutant une

solution concentrée de chlorure de platine aux solutions des bases dans HCl étendu d'un peu d'eau, les bases



et $\text{CH}^3\text{Az}; \quad \text{C}^2\text{H}^5\text{Az} : \text{C}(\text{SC}^2\text{H}^5)^2,$

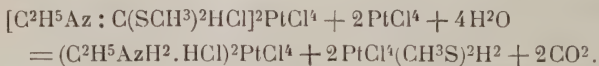
donnent aussitôt des sels cristallisés; les bases



donnent une huile rouge qui cristallise en moins d'une minute; enfin $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2\text{Az} : \text{C}(\text{SCH}^3)^2$ et $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Az} : \text{C}(\text{SC}^2\text{H}^5)^2$, une huile qui demande plusieurs minutes pour cristalliser. Je rappelle ces circonstances pour montrer que l'état huileux des sels minéraux, des picrates, des chloro- et des iodo-mercurates paraît bien être une propriété en relation avec la complication moléculaire.

Tous ces chloroplatinates sont du type normal $\text{B}^2, \text{PtCl}^6\text{H}^2$; ils sont très peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à des températures relativement basses, et moussent à quelques degrés au-dessus de leur point de fusion.

Quand on les prépare, il faut se hâter de les séparer du milieu générateur, de les essorer et de les sécher dans le vide, car si on les laisse au contact de la solution mère, ils ne tardent pas à se transformer suivant une équation analogue à celle qui préside à la décomposition des chloromercurates. Des petites bulles se dégagent (CO^2 de $\text{RAz} : \text{CO}$), le sel devient visqueux pour se retransformer ensuite en une poudre insoluble, tandis que la liqueur ne contient plus que du chloroplatinate d'amine. La réaction, suivie sur le chloroplatinate $[\text{C}^2\text{H}^5\text{Az} : \text{C}(\text{SCH}^3)^2.\text{HCl}]^2\text{PtCl}^4$, a donné une poudre jaune contenant 45.02 0/0 de Pt et un chloroplatinate d'amine contenant 39.2 de Pt. Ces résultats correspondent à une sorte d'acide mercapto-chloroplatinique $\text{PtCl}^4(\text{CH}^3\text{S})^2\text{H}^2$ ($\text{Pt}=45.03$) et au chloroplatinate d'éthylamine ($\text{Pt}=39.00$); d'autre part, les doses respectives de ces substances répondent bien à la réaction :

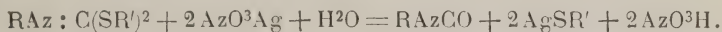


A chaud, le dérivé platiné insoluble s'enrichit encore en platine, par suite de réactions propres que subit le complexe $\text{PtCl}^4(\text{CH}^3\text{S})^2\text{H}^2$. Je n'ai pas poursuivi ces recherches qu'il serait plus fructueux d'étudier directement.

Action de l'azotate d'argent. — Ce sel donne des réactions extrêmement nettes, en ce sens qu'il ne contracte de combinaison

qu'avec le mercaptan, sans s'allier ni à la base primitive, ni à l'amine qui en résulte.

Sa solution aqueuse ajoutée à une solution alcoolique ou nitrique d'un éther quelconque y forme aussitôt un précipité jaune vif, souvent cristallisé, en même temps que le liquide devient plus acide et prend une odeur insupportable, vive et irritante, attribuable à l'éther isocyanique :



Suivant la proportion relative de l'azotate d'argent et de la base, ou plus exactement suivant la vitesse de décomposition qui met en présence des doses variables de mercaptide formé et d'azotate d'argent non détruit, on a, soit le mercaptide pur, soit une combinaison de ce mercaptide avec l'azotate d'argent (sels doubles analogues aux acétylures et aux sulfures complexes). Cela résulte des dosages d'argent faits sur les produits de décomposition des bases CH^3Az , $\text{C}^3\text{H}^5\text{Az}$, $\text{C}^4\text{H}^9\text{Az} : \text{C}(\text{SCH}^3)^2$ et $\text{CH}^3\text{Az} : \text{C}(\text{SC}^2\text{H}^5)^2$. La régénération du mercaptan de ces sels argentiques s'effectue facilement en les décomposant par HCl sur le mercure sous une éprouvette renversée : les mercaptides des bases $\text{RAz} : \text{C}(\text{SCH}^3)^2$ engendrent un gaz à odeur infecte (CH^3SH bout à $+6^\circ$) ; le mercaptan de $\text{CH}^3\text{Az} : \text{C}(\text{SC}^2\text{H}^5)^2$ est liquide, mais si on y introduit un gaz inerte, il en augmente le volume en prenant l'état de vapeur.

Telles sont les réactions auxquelles se prêtent les éthers alcoyl-imidodithiocarboniques : on voit que la dominante est une extrême facilité de décomposition vis-à-vis des réactifs spécifiques des mercaptans en quelque sorte latents dans leur molécule. Dans toutes les réactions, on voit que le soufre primitif du sulfure de carbone a subi et seul subi l'action de l'éther halogéné qu'on a ultérieurement opposé à la combinaison sulfo-carbonique d'amine.

N° 14. — Composés sulfurés et azotés. — II. Ethers imidodithiocarboniques ; préparations et propriétés ; par M. Marcel DELÉPINE.

Les équations données ci-dessus (note précédente) pour la formation des éthers imidodithiocarboniques expriment les réactions dominantes, mais, si l'on en excepte l'action de l'iodure de méthyle sur le méthylthiosulfo-carbamate de méthylamine qui fournit aussitôt l'iodhydrate $\text{C}^4\text{H}^9\text{AzS}^2\text{HI}$, cristallisé et pur, il convient de dire que les réactions sont souvent complexes.

Je passerai sous silence les préparations faites à partir des

formocarthaldines rapportées précédemment; elles conduisent sensiblement aux mêmes produits et sont moins commodes.

Pour préparer les dits éthers, on dissout deux molécules d'amine primaire dans 2 ou 3 fois leur poids d'alcool absolu du commerce placé dans un matras; on y ajoute, peu à peu, une molécule de sulfure de carbone; la réaction a lieu aussitôt avec un dégagement de chaleur que l'on atténue en faisant couler de l'eau sur le matras; le plus souvent le thiosulfocarbamate cristallise abondamment par refroidissement. Sans en tenir compte, on ajoute ensuite deux molécules du dérivé halogéné (CH^3I , $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$), ce qui détermine une nouvelle réaction exothermique. Au bout d'une heure la réaction est sensiblement terminée; le liquide est à peine coloré.

On étend alors de 4 ou 5 volumes d'eau. Avec les premiers termes, il ne se précipite presque rien, les réactions accessoires étant très amorties; à partir de l'allyl- ou de la propylamine on constate la précipitation d'huiles à mauvaise odeur; on les élimine par une extraction au moyen d'éther, qu'on répète deux ou trois fois en employant des doses modérées de ce véhicule, car il pourrait s'emparer d'une certaine dose de base (dissociée dans son iodhydrate).

On a donc ainsi une liqueur éthérée contenant l'excès de sulfure de carbone (s'il y en a) et de l'éther halogéné, ainsi que les produits neutres, et une liqueur hydroalcoolique constituée par les iodhydrates de l'amine employée et de la base cherchée.

1° *Liqueur éthérée.* — Distillée, après dessiccation sur CaCl_2 , elle donne d'abord de l'éther chargé d'iodure alcoolique et de produits d'odeur infecte. En abandonnant ce distillat à lui-même, on y trouve constamment, au bout de quelques jours, de beaux cristaux incolores, solubles dans l'eau et l'alcool, qui ne sont autres, si l'on a employé l'iodure de méthyle, que l'iodure de triméthylsulfine. Par exemple, les cristaux formés dans l'action de l'iodure de méthyle sur les combinaisons sulfocarboniques de l'allyl- et de la butylamine, ont fourni respectivement 61,61 et 61,81 0/0 d'iode, alors que la formule $(\text{CH}^3)_3\text{SI}$ exige 62,18.

Lorsque l'éther est chassé, il passe des liquides à odeur forte, piquante, dont le point d'ébullition est en rapport avec la nature de l'amine; il est compris entre les limites correspondant aux sulfoeyanates et isosulfoeyanates qui dérivent de l'amine. Pour ne citer que deux exemples, je signalerai que l'action de l'iodure d'éthyle sur l'éthylthiosulfocarbamate d'éthylamine a fourni des liquides bouillant à 130-140°; tandis que celle de l'iodure de méthyle sur le dérivé isobutylique a fourni des liquides passant de

165 à 185°. Ces chiffres sont à peu près les points d'ébullition des sulfocyanates et isosulfocyanates d'éthyle et d'isobutyle. Je n'ai pas fait, pour l'instant, d'autres recherches sur ces liquides que de les transformer en urées sulfurées par l'ammoniaque alcoolique à 100°, afin d'y démontrer la présence des sénévolés ou de substances se conduisant comme eux vis-à-vis de l'ammoniaque; et, en fait, le dérivé éthylique s'est changé en cristaux fusibles à 112° et contenant 26,95 0/0 d'azote (calcul pour $C^2H^5AzH.CS.AzH^2$, 26,92) et le dérivé isobutylique, en cristaux fusibles à 93° et contenant 20,70 0/0 d'azote (calc. pour $C^4H^9AzH.CS.AzH^2$, 21,23). Etant donnés les dosages d'azote faits sur les matières primitives, il est certain qu'elles ne sont pas exclusivement constituées par les dérivés sulfo- et isosulfocyaniques : je suis enclin à croire qu'elles contiennent la dithiouréthane intermédiaire $CS \begin{smallmatrix} \text{AzHR} \\ \text{SR}' \end{smallmatrix}$ qui résulterait d'une demi-réaction de l'éther halogéné (1^{re} phase). Cela expliquerait à la fois la présence de celui-ci dans le distillat éthéré, ainsi que la formation de l'iodure de sulfine par l'action lente de l'iodure de méthyle sur le mercaptan formé par la décomposition de la dithiouréthane suivant les équations connues :



2° *Solution hydroalcoolique.* — Traitée par un alcali, elle laisse séparer aussitôt des gouttelettes huileuses que l'on rassemble avec un peu d'éther; l'éther séché sur $CaCl^2$ est distillé; le dérivé imidodithiocarbonique passe beaucoup plus haut, accompagné de quelques produits de tête, surtout avec les termes élevés; avec les termes inférieurs le produit est pur du premier coup et dépourvu de toute odeur infecte. On peut purifier les liquides obtenus en les dissolvant dans HCl pas trop étendu, filtrant sur un papier mouillé, précipitant, par un alcali, la base dissoute et la redistillant; dans les plus mauvais cas, elle passe dans l'intervalle de quelques degrés.

Dans la liqueur alcaline, on retrouve la moitié de l'amine, et on peut la récupérer.

Les rendements sont en général élevés et les manipulations faciles.

Propriétés. — Les éthers imidodithiocarboniques sont des liquides mobiles, réfringents, parfaitement incolores jusqu'en C^7 , à peine jaunâtres au-dessus; ils possèdent une odeur forte, diffi-

cile à définir, rappelant celle de choux cuits pour les termes inférieurs, mais se nuancant nettement de l'odeur du radical aminé avec les dérivés butyl-, amyl- et benzyliques.

Leurs points d'ébullition croissent avec la complexité de leur formule, mais beaucoup plus lentement que celle des amines ou des alcools correspondants; en même temps leur densité diminue. Les composés métamériques ont sensiblement mêmes densité et point d'ébullition (comparer 3 et 4, 6 et 7); le remplacement de $(SCH^3)^2$ par $(SC^2H^5)^2$ augmente le point d'ébullition d'une vingtaine de degrés seulement (comparer 1 et 3, 2 et 6, 8 et 9); s'il y a déficit d'hydrogène, la densité s'accroît notablement (comp. 3 et 4 à 5, 9 à 10); le coefficient de dilatation, entre 0 et 20°, est pour tous voisin de 0,00084 (extrêmes, 81 et 89).

Voici un tableau d'ensemble des formules, densités à 0° et points d'ébullition des corps que j'ai préparés :

Formule.	Constitution.	D_4^0 .	Point d'ébull.
1. $C^4H^9AzS^2$...	$CH^3Az : C(SCH^3)^2$	1,13827	192°
2. $C^5H^{11}AzS^2$...	$C^2H^5Az : C(SCH^3)^2$	1,08477	201°
3. $C^6H^{13}AzS^2$...	$CH^3Az : C(SC^2H^5)^2$	1,0594	215°
4. $C^6H^{13}AzS^2$...	$C^3H^7Az : C(SC^2H^5)^2$	1,0597	219°
5. $C^6H^{11}AzS^2$...	$C^3H^5Az : C(SCH^3)^2$	1,10093	220-222°
6. $C^7H^{15}AzS^2$...	$C^2H^5Az : C(SC^2H^5)^2$	1,02905	223-224°
7. $C^7H^{15}AzS^2$...	$C^4H^9Az : C(SCH^3)^2$	1,0262	225 (iso)
8. $C^8H^{17}AzS^2$...	$C^5H^{11}Az : C(SCH^3)^2$	1,0137	242-245° (iso-)
9. $C^{10}H^{21}AzS^2$...	$C^5H^{11}Az : C(SC^2H^5)^2$	0,97906	260° (180°, 77 ^{mm})
10. $C^{10}H^{13}AzS^2$...	$C^7H^7Az : C(SCH^3)^2$	1,1610 (?)	210-220° (60 ^{mm})

ÉTUDE DE CHAQUE ÉTHER.

1. — $C^4H^9AzS^2$ ou $CH^3Az : C(SCH^3)^2$. — Voir *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 15, p. 891. — $D_4^0 = 1,13827$; $D_4^{11} = 1,12831$.

Iodhydrate B, HI. — Sel cristallisant dans l'alcool à 95° en beaux prismes incolores de grande dimension, très soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'éther, fusible à 142°, s'altérant lentement à l'air en prenant une couleur rouge et une odeur désagréable. Il est neutre au méthylorange.

Sulfate acide B, SO^4H^2 . — Obtenu en ajoutant, goutte à goutte, l'acide sulfurique pur à une solution de la base dans l'alcool absolu, essorant, lavant à l'alcool et à l'éther; ce dernier liquide le précipite de sa solution alcoolique avec la même composition. Il cristallise en prismes à quatre pans, apointis aux extrémités, incolores et inodores, fusibles à 144° en un liquide limpide qui cristallise

par refroidissement. Voir à la note précédente son action sur les réactifs colorés.

Picrate $B.C^6H^3Az^3O^7$. — Cristaux jaunes de forme rectangulaire ou hexagonale allongée, fusibles entre 118 et 122°.

Chloromercurates. 1° $B, HCl, HgCl^2$. — Obtenu en ajoutant une dose insuffisante de $HgCl^2$ à la solution chlorhydrique de la base; il se forme aussitôt un trouble laiteux qui s'organise en petits prismes blancs fusibles à 122°. Analyses : trouvé, Az, 3.10; Hg, 45.36; Cl, 23.81 — calculé : Az, 3.17; Hg, 45.22; Cl, 24.01.

2° $B.HCl, 3HgCl^2$. — C'est le sel déjà décrit, fusible à 154° (*loc. cit.*). Analyses, trouvé : Az, 1.59; Hg, 60.50; Cl, 25.05 — calculé : Az, 1.43; Hg, 60.98; Cl, 25.18.

Iodomercurate $B.HI, HgI^2$. — Belles et longues aiguilles prismatiques, brillantes, jaune d'or, fusibles à 134-135°, insolubles dans l'eau et l'éther, assez solubles dans l'alcool bouillant. Analyses, trouvé : Az, 1.90; Hg, 27.48; I, 52.41 — calculé : Az, 1.95; Hg, 27.91; I, 53.07.

Chloroplatinate $B^2, PtCl^6H^2$. — Déjà décrit. Il fond à 180° et mousse aussitôt.

2. $C^3H^{11}AzS^2$ ou $C^2H^5Az:C(SCH^3)^2$. — Liquide incolore, d'odeur propre, bouillant à 201°; $d_4^0 = 1,08477$; $d_4^{18.5} = 1,0671$. Analyses, trouvé : S, 41.8; Az, 9.30 — calculé : S, 42.95; Az, 9.40.

Picrate $B, C^6H^3Az^3O^7$. — Aiguilles striées ou prismes inclinés (dans l'alcool), fusibles à 130°.

Chloromercurates : 1° $B, HCl, HgCl^2$. — Cristaux aiguillés, incolores, fusibles à 112-113°. Analyses, trouvé : Az, 3.03, 3.06; Hg, 42.90 — calculé : Az, 3.06; Hg, 43.8;

2° $B, HCl, 3HgCl^2$. — Cristaux fusibles à 114-145°. Analyses, trouvé : Az, 1.55; Hg, 60.60 — calculé : Az, 1.40; Hg, 60.13. — J'ai aussi obtenu, une fois, un chloromercurate intermédiaire, $B, HCl, 2HgCl^2$, fusible à 88°.

Iodomercurate B, HI, HgI^2 . — Belles aiguilles brillantes, jaunes, fusibles à 134°. Analyses, trouvé, Az, 1.85; Hg, 26.62 — calculé : Az, 1.91; Hg, 27.33.

Chloroplatinate $B^2, PtCl^6H^2$. — Cristaux orangé pâle, fusibles à 150°, en moussant aussitôt. Analyses, trouvé : Pt, 27.98 — calculé : 27,51.

3. $C^6H^{13}AzS^2$ ou $CH^3Az:C(SC^2H^5)^2$. — Liquide incolore bouillant à 215°; $d_4^0 = 1.0594$; $d_4^{12} = 1.0489$. Analyses, trouvé : Az, 8.71; S, 39.11, 38.86 — calculé : Az, 8.60; S, 39.27.

Picrate $B, C^6H^3Az^3O^7$. — Huile jaune se changeant du jour au lendemain en longues aiguilles jaunes, fusibles à 79-81°. Dans

l'alcool, il cristallise en prismes courts, d'apparence clinorhombique.

Chloromercurates. — Leur préparation ne les fournit qu'à l'état d'huiles incolores, se changeant, au contact de HgCl_2 en excès en $\text{C}^2\text{H}^5\text{SHgCl}$.

Iodomercurate B, HI, HgI_2 . — Forme d'abord une huile orangée qui se prend assez rapidement en cristaux jaunes, fusibles à 64° . Analyses, trouvé : Hg, 27.02 ; I, 50.00 — calculé : Hg, 26.88 ; I, 51.07 (I est faible, ces cristaux ayant été lavés un peu longuement).

Chloroplatinate B², PtCl_6H^2 . — Cristaux orangés, pâles, fusibles à 161° en moussant. Analyses, trouvé : Pt, 27.00 — calculé : 26.48.

4. $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{AzS}^2$ ou $\text{C}^3\text{H}^7\text{Az}:\text{C}(\text{SCH}^3)^2$. — Liquide incolore, bouillant à 219° ; $d_4^0 = 1.0597$; $d_4^{16.5} = 1.0451$. Analyses, trouvé : Az, 8.40 — calculé : 8.58.

Picrate B, $\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^7$. — Il forme d'abord une huile, puis se transforme en gros cristaux, fusibles à 96° et recristallisant facilement par le refroidissement.

Chloromercurates : 1° B, HCl, HgCl_2 . — Ce sel double se précipite au premier abord sous forme d'une huile incolore qui se concrète rapidement en cristaux fusibles à 92° . Analyses, trouvé : Az, 3.09 ; Hg, 42.10 — calculé : Az, 2.98 ; Hg, 42.53 ;

2° B, HCl, 2HgCl_2 . — Cristaux fusibles à $87-88^\circ$. Analyses, trouvé : Az, 2.07 ; Hg, 53.20, 53.22 — calculé : Az, 1.90 ; Hg, 53.98. Il est possible qu'un peu du premier sel double les souille.

Iodomercurate B, HI, HgI_2 . — Belles aiguilles jaunes, brillantes, fusibles à 90° et, sous l'eau chaude, au-dessous de cette température. Analyses, trouvé : Hg, 26.45 — calculé : 26.88.

Chloroplatinate B², PtCl_6H^2 . — Cristaux orangés fusibles à 151° . Analyses, trouvé : Pt, 26.46 — calculé : 26.48.

5. $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{AzS}^3$ ou $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2\text{Az}:\text{C}(\text{SCH}^3)^2$. — Huile incolore, bouillant à $220-222^\circ$, se colorant à la longue, ce que ne font pas les dérivés saturés ; $d_4^0 = 1.10093$; $d_4^{21} = 1.08273$. Analyses, trouvé : Az, 8.85 ; S, 40.07 — calculé : Az, 8.71 ; S, 39.76.

Picrate B, $\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^7$. — Il se sépare d'abord sous forme d'une huile visqueuse orangée, qui ne cristallise qu'au bout d'un quart d'heure en donnant de gros prismes orangés. L'alcool les dissout et les abandonne en lames parallélogrammiques, presque rectangulaires, fusibles à 72° .

Chloromercurates. — Huileux.

Iodomercurate B, HI, HgI_2 . — Belles aiguilles jaune d'or, fusibles à $103-104^\circ$. Analyses, trouvé : I, 52.2 — calculé : 51.2.

Chloroplatinate B², PtCl_6H^2 . — Fond à 145° et mousse aussitôt.

Analyse, trouvé : Pt, 27.49. — Le calcul indique près de 1 0/0 en moins ; ceci tient sans doute à ce que ce chloroplatinate se décompose très vite (voir note précédente),

6. $C^7H^{15}AzS^2$ ou $C^2H^5Az:C(SC^2H^3)^2$. — Liquide à peine jaune, bouillant à 223-224° ; $d_4^0 = 1.02905$; $d_4^{19.2} = 1.01248$. Dosages : Az, 7.89 au lieu de 7.91 ; S, 35.66 au lieu de 36.16.

Picrate. — Bien cristallisé en prismes inclinés, fusibles à 101°.

Chloromercures. — Liquides.

Iodomercure. — Liquide d'abord, mais se changeant en moins d'une heure en cristaux jaunes facilement fusibles.

Chloroplatinate $B^2PtCl^6H^2$. — Cristaux fusibles à 133°, et moussant à 135°, contenant 25.70 0/0 de Pt ; calcul : 25.51.

7. $C^7H^{15}AzS^2$ ou $(CH^3)^2CH-CH^2Az:C(SCH^3)^2$. — Liquide incolore à odeur légèrement nuancée d'alcool butylique ; bouillant à 225° ; $d_4^0 = 1.0262$; $d_4^{16} = 1.0126$. Dosage, trouvé : Az, 7.97 — calculé : 7.91.

Picrate. — Huile jaune, mobile, n'ayant pas cristallisé.

Chloromercure $B, HCl, HgCl^2$. — Précipité d'abord huileux, se transformant en cristaux bien nets, fusibles à 119°. Analyses, trouvé : Az, 2.88 ; Hg, 40.99 — calculé : Az, 2.89 ; Hg, 41.30.

Chloroplatinate $B^2PtCl^6H^2$. — Cristaux orangés, fusibles à 132° et moussant aussitôt. Analyses, trouvé : Pt, 25.37 — calculé : 25.51.

8. $C^8H^{17}AzS^2$ ou $(CH^3)^2CH.CH^2.CH^2.Az:(SCH^3)^2$. — Liquide un peu jaunâtre, d'odeur amylique bouillant à 242-245° ; $d_4^0 = 1.0137$; $d_4^{16} = 1.0008$. Analyses, trouvé : Az, 7.50 — calculé : 7.33. Après une seule distillation, il est sûrement souillé d'un produit plus riche en azote, moins riche en soufre et moins dense ; on le purifie en le dissolvant dans HCl et le reprécipitant par KOH. Sa neutralisation au méthylorange a consommé 0.94 éq. d'HCl.

Picrate, chloromercure, iodomercure. — Huileux.

Chloroplatinate $B^2PtCl^6H^2$. — Cristaux fusibles à 146° en moussant, se formant d'abord sous l'état huileux. Analyses, trouvé : Pt, 24.59 — calculé : 24.61.

9. $C^{10}H^{21}AzS^2$ ou $(CH^3)^2CH.CH^2.CH^2.Az:C(SC^2H^3)^2$. — Liquide semblable au précédent, mais bouillant vers 260° sous la pression atmosphérique, entre 175 et 180° sous 77 millim. ; $d_4^0 = 0.97906$; $d_4^{18} = 0.9648$. — N'a peut-être pas été obtenu parfaitement pur. Analyses, trouvé : Az, 7.08 — calculé : 6.40.

Chloroplatinate $B^2PtCl^2H^2$. — Huile, puis cristaux orangés, fusibles à 123°, bouillonnant à 125°. Analyses, trouvé : Pt, 22.71 — calculé : 22.97.

10. $C^{10}H^{13}AzS^2$ ou $C^6H^5.CH^2Az:C(SCH^3)^2$. — Liquide un peu jaune, d'odeur benzylique, bouillant à $210-220^\circ$ sous 60 millim. ; il a fourni 6.83 d'azote au lieu de 6.64 ; $d_4^0 = 1.161$.

Picrate $B, C^6H^3Az^3O^7$. — Précipité visqueux s'organisant assez vite en beaux cristaux de section parallélogrammique, fusibles à 127° .

Chloroplatinate $B^2, PtCl^6H^2$. — Cristaux très petits, formant une masse beaucoup plus pâle que les précédents chloroplatinates. Analyses, trouvé : Pt, 23.95 — calculé : 23.44.

N° 15. — Sur les β -dicétones (III) ; par M. Georges LESER.

Dans deux mémoires précédents (1) je me suis occupé des β -dicétones cycliques possédant, l'un des groupements fonctionnels à l'intérieur, l'autre à l'extérieur du noyau ; l'étude des propriétés chimiques et physiques des dicétones hexaméthyléniques m'a donné des résultats qu'il m'a paru intéressant de rapprocher de ceux que fournissent d'autres β -dicétones, acycliques ou cycliques, saturées ou incomplètes.

J'ai donc entrepris l'étude de ces combinaisons, et comme le nombre des β -dicétones connues est assez restreint, il a été nécessaire et il sera encore nécessaire par la suite d'en préparer plusieurs, aux enchaînements moléculaires les plus variés. Il ne suffit pas, en effet, pour jeter un peu de clarté sur ce phénomène d'ordre subtil qu'on désigne sous le nom de tautométrie, d'étudier un ou deux termes d'une classe de corps, en choisissant toujours les plus simples ; si l'on veut arriver à se le représenter d'une façon exacte, il faut au préalable accumuler les faits expérimentaux. C'est ce but que je me suis proposé en étendant mes recherches aux β -dicétones les plus diverses ; de l'ensemble des propriétés des composés obtenus il sera peut-être possible de tirer des conclusions intéressantes au point de vue de la tautométrie, c'est-à-dire des conditions d'équilibre moléculaire dans lesquelles ces corps fonctionnent, soit comme de véritables dicétones, soit comme des combinaisons mono- ou di-énoliques.

Acétylméthylheptanone ou *méthyle-1-dione-6.8*. — J'ai préparé ce corps qui est le composé saturé correspondant à l'acétylméthylhepténone en traitant par le sodium un mélange de méthyle-2-heptanone-6 et d'éther acétique. Le sel de cuivre cristallise de sa dissolution alcoolique en aiguilles d'un beau bleu et la dicétone,

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 23, p. 370 et t. 25, p. 193.

mise en liberté par un acide minéral bout à 117-119° sous 20 mm. C'est un produit d'odeur très forte qui rappelle, à s'y méprendre, le dérivé non saturé correspondant et qui donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge-sang.

La réfraction moléculaire (que je désignerai dans ce qui suit par les initiales R.M) donne les résultats suivants :

$$D_{15} = 0,9170, \quad n_D = 1,46185,$$

Réfraction moléculaire trouvée 50.9

Calculé pour la forme diénolique..... 50.4

La dicétone ne donne avec l'hydroxylamine qu'un isoxazol bouillant à 126-128° sous 27 mm. Trouvé : C, 71.6; H, 10.45 — calculé pour $C^{10}H^{17}OAz$: C, 71.8; H, 10.2.

Par l'action de l'iodure de méthyle sur le sel sodique de la dicétone, on obtient la méthyle-acétylméthylheptanone, qui bout à 131-132° sous 20 mm. et colore le perchlorure de fer en rouge clair :

$$D_{15} = 0,9197, \quad n_D = 1,44937,$$

Réfraction moléculaire trouvée 53.8

Calculé pour la forme céto-énolique..... 54.0

Cette dicétone méthylée donne également un isoxazol qui bout à 133-135° sous 20 mm.

Octène-1-dione-5.7. — De même que pour la méthylhepténone, la condensation de l'allylacétone avec l'éther acétique en présence du sodium se fait avec de bons rendements. Régénérée de son sel de cuivre, l'octène-dione constitue un liquide d'odeur alliacée bouillant à 87-89° sous 16 mm. et répondant à la composition $C^8H^{12}O^2$. Trouvé : C, 68.46; H, 8.9 — calculé : C, 68.6; H, 8.6.

$$D_{15} = 0,9639, \quad n_D = 1,47912,$$

Réfraction moléculaire trouvée 41.2

Calculé pour la forme diénolique..... 40.8

La méthyle-6-octène-1-dione-5.7 bout à 97-99° sous 10 mm. Trouvé : C, 69.95; H, 9.35 — calculé pour $C^9H^{14}O^2$: C, 70.1; H, 9.1 :

$$D_{15} = 0,9663, \quad n_D = 1,46633,$$

Réfraction moléculaire trouvée 44.2

Calculé pour la forme céto-énolique..... 44.4

L'isoxazol de cette dicétone méthylée bout à 112-114° sous 20 mm. Trouvé : C, 71.4 ; H, 8.9 — calculé pour $C^9H^{14}OAz$: C, 71.5 ; H, 8.6.

Acétylméthylhepténone ou *méthyle-2-nonène-2-dione-6.8.* — La préparation de ce composé est décrite (1) ; je me contente d'en donner la réfraction moléculaire :

$$D_{15} = 0,9448, \quad n_D = 1,4849,$$

Réfraction moléculaire trouvée	50.9
Calculé pour la forme diénolique.....	50.0

La méthyle-acétylméthylhepténone est un liquide bouillant à 127-128° sous 10 mm., que l'on obtient en laissant en contact à froid, pendant quelques heures, les quantités calculées d'acétylméthylhepténone, de méthylate de sodium et d'iodure de méthyle. Elle est insoluble dans les alcalis et colore le perchlorure de fer en rouge clair. Trouvé : C, 72.5 ; H, 10.1 — calculé pour $C^{11}H^{18}O^2$: C, 72.5 ; H, 9.9.

La réfraction moléculaire donne les chiffres suivants :

$$D_{15} = 0,9492, \quad n_D = 1,47195,$$

Réfraction moléculaire trouvée	53.65
Calculé pour la forme céto-énolique.....	53.66

Traitée par l'hydroxylamine, la dicétone méthylée fournit un produit bouillant à 127-129° sous 8 mm. qui est un isoxazol ainsi que le montre l'analyse. Trouvé : C, 73.55 ; H, 9.8 ; Az, 7.72 — calculé pour $C^{11}H^{17}OAz$: C, 73.8 ; H, 9.5 ; Az, 7.8.

Je rappelle que l'acétylméthylhepténone donne une dioxime fondant à 109-110° et un isoxazol bouillant à 118-119° sous 14 mm.

Gem. diméthylacétylecyclohexanones. — L'action de l'acide sulfurique sur l'acétylméthylhepténone est très complexe ; il se fait en général trois produits différents :

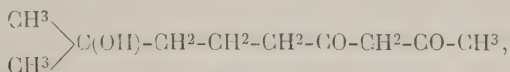
- 1° La gem. diméthyle-4.4-acétyle-2-cyclohexanone-3 ;
- 2° Un produit d'hydratation de l'acétylméthylhepténone ;
- 3° Un produit de déshydratation de cette dicétone.

Lorsqu'on dissout l'acétylméthylhepténone dans l'acide sulfu-

(1) BARBIER et LESER, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 17, p. 748.

rique à 75 0/0, les trois produits prennent naissance simultanément et il devient alors extrêmement difficile de purifier la substance obtenue, mais c'est le seul moyen de se procurer la dicétone cyclique d'une façon certaine. Avec l'acide sulfurique à 60 0/0, c'est le produit d'hydratation qui domine et avec l'acide à 50 0/0 ce composé se forme à peu près uniquement. Suivant des circonstances qu'il ne m'a pas encore été possible de déterminer, ce produit d'hydratation, soumis à la rectification se déshydrate en donnant la dicétone cyclique ; mais il arrive tout aussi bien qu'il distille indéfiniment sans altération et dans ce cas la déshydratation par les moyens artificiels ne conduit à aucun résultat.

Le produit d'hydratation, auquel j'attribue la constitution :



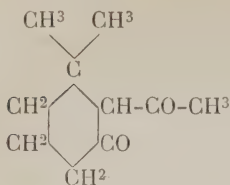
parce que j'ai pu quelquefois le transformer en dicétone cyclique, bout à 153-154° sous 12 mm. Trouvé : C, 64.33; H, 9.78 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^3$: C, 64.5; H, 9.7. C'est un liquide très visqueux qui possède tous les caractères des β -dicétones.

Le troisième produit auquel je donne pour le moment le nom d'oxyde accompagne toujours la dicétone cyclique en quantité plus ou moins grande. Pour l'obtenir pur il n'y a qu'à faire bouillir le produit brut de l'isomérisation sulfurique avec de la baryte à 10 0/0. La dicétone cyclique est saponifiée en cyclohexanone et l'oxyde reste inaltéré. Il bout à la pression normale à 237-238°, il est légèrement coloré en jaune et possède une odeur douce peu intense. Sa composition répond à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}$, c'est-à-dire à l'acétylméthylhepténone — H_2O . Trouvé : C, 79.85; H, 9.6 — C, 80.00; H, 9.3. Je n'ai pas encore pu déterminer la constitution de ce composé qui ne fournit ni oxime, ni aucun dérivé cétonique.

Quoiqu'il en soit de la nature de ces deux combinaisons dont la constitution sera déterminée plus tard, on voit que l'action de l'acide sulfurique sur l'acétylméthylhepténone est très complexe, de sorte qu'il n'est pas possible de se procurer des quantités un peu abondantes de gem. diméthylcyclohexanone.

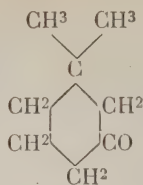
Cette dicétone fournit par ébullition avec les alcalis, la gem. diméthylcyclohexanone, qui, condensée avec l'éther acétique en présence du sodium, donne une acétyle gem. diméthylcyclohexanone isomérique, mais non identique à la première.

Les schémas suivants feront comprendre le passage de l'une des dicétones à l'autre.



I.

1.1-Diméthyle-
2-acétyl-3-cyclohexanone
(d'isomérisation).



II.

1.1-Diméthyle-
4-acétyl-3-cyclohexanone
(de condensation).

Dans la condensation de la cyclanone avec l'éther acétique, le radical CO-CH^3 se porte sur le CH^2 le plus éloigné du groupement gem. diméthyle, lequel atténue dans la dicétone d'isomérisation sulfurique très sensiblement les propriétés caractéristiques des β -dicétones.

La gem. diméthyle-1.1-acétyl-4-cyclohexanone-3, représentée par le schéma II donne un sel de cuivre cristallisant en aiguilles gris-verdâtre très soyeuses, que les acides minéraux transforment en dicétone bouillant à $122-123^\circ$ sous 18 mm. Trouvé : C, 71.25; H, 9.76 — calculé : C, 71.4; H, 9.5.

Cette dicétone est soluble dans les alcalis et colore le perchlorure de fer en rouge sang : si on fait bouillir sa dissolution alcaline elle se saponifie en diméthylecyclohexanone d'une part et en un acide cétonique d'autre part, sur lequel je reviendrai. J'ai dit, dans un mémoire précédent (1) que l'isomère de cette dicétone (représentée par le schéma I), dans laquelle le groupement gem. diméthyle est au voisinage immédiat du CH dicétonique, ne donne pas de sel de cuivre et n'est pas soluble dans les alcalis.

On trouvera réunies dans le tableau suivant les propriétés physiques de ces deux dicétones isomériques :

I. Dicétone d'isomérisation (Eb. $110-111^\circ$ 12mm).	II. Dicétone de condensation (Eb. $122-123^\circ$ 18mm).
$D_{15} = 1,009$, $n_D = 1,4800$,	$D_{15} = 1,01$, $n_D = 1,49872$,
Réfraction moléc. trouvée.. 47.3	Réfraction moléc. trouvée.. 48.8
Calculé pour la forme céto-énolique..... 47.3	Calculé pour la forme dinolique..... 48.3

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 21, p. 546.

Les résultats obtenus montrent que le voisinage immédiat du groupement $(\text{CH}^3)^2$ et du CH dicétonique modifie les propriétés de la dicétone, et que cette modification se manifeste également dans la détermination de la réfraction moléculaire. Je n'ai malheureusement pas eu jusqu'à présent une quantité suffisante de ces deux corps pour les étudier complètement, en faire les oximes et les autres dérivés : je me propose d'y revenir par la suite.

Méthyle-1-isobutyryle-3-cyclopentanone-4. — Ad. von Baeyer et Oehler (1) ont obtenu cette dicétone en soumettant l'éther éthylique de l'acide menthoxylique à la réaction de Dieckmann. La réfraction moléculaire de ce composé que j'ai préparé à nouveau m'a donné :

$$D_{15} = 0,9847, \quad n_D = 1,47932,$$

Réfraction moléculaire trouvée 48.4

Calculé pour la forme diénolique..... 48.3

Le dérivé méthylé de la dicétone s'obtient aisément par l'action, à froid, de l'iodure de méthyle sur le sel sodique. On isole ensuite un composé à odeur de menthe très prononcée qui bout à 108-109° sous 8 mm. et qui donne à l'analyse : Trouvé : C, 72.43; H, 9.84 — calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{18}\text{O}^2$: C, 72.5; H, 9.9

$$D_{15} = 0,9847, \quad n_D = 1,45647,$$

Réfraction moléculaire trouvée 51.43

Calculé pour la forme dicétonique..... 51.00

Traitée par l'hydroxylamine la dicétone méthylée donne une huile bouillant à 162-163° sous 10 mm. qui se prend en masse par refroidissement. Après une cristallisation dans la ligroïne le produit fond à 94° et répond à la composition d'une monoxime. Trouvé : Az, 7.16 — calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{19}\text{O}^2\text{Az}$: 7.1.

La dicétone primitive de Baeyer et Oehler donne une dioxime, fondant à 144°.

De même que l'hydrolyse de la dicétone pentagonale régénère l'acide menthoxylique, de même l'hydrolyse du dérivé méthylé m'a fourni un acide méthyle-menthoxylique bouillant à 173-174° sous 9 mm. Trouvé : C, 65.93; H, 10.3 — calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{O}^3$: C, 66.00; H, 10.00. Il ne se forme pas trace de produits neutres dans cette hydrolyse.

(1) *Berichte*, t. 29, p. 28.

Propionylacétophénone. — Claisen et Stylos (1) l'ont obtenue par condensation de l'acétophénone avec le propionate d'éthyle au moyen de l'éthylate de sodium. J'ai repris cette préparation et j'ai obtenu après purification par le sel de cuivre un liquide d'odeur aromatique agréable bouillant à 153-155° sous 10 mm. J'ai choisi cette dicétone aromatique parce qu'elle est liquide à la température ordinaire et que, par suite, la détermination des constantes physiques peut se faire sans rien modifier aux conditions de température utilisées dans les autres cas :

$D_{15} = 1,084,$	$n_D = 1,58528,$
Réfraction moléculaire trouvée	54.4
Calculé pour la formule diénolique.....	51.7

Le dérivé méthylé bout à 165-166° sous 10 mm. Trouvé : C, 75.3; H, 7.54 — calculé : C, 75.8; H, 7.4.

$D_{15} = 1,0275,$	$n_D = 1,53347,$
Réfraction moléculaire trouvée	57.45
Calculé pour la forme céto-énolique.....	55.36

Des résultats qui viennent d'être exposés, on peut, dès à présent, tirer quelques conclusions qu'il y aura lieu de vérifier en étendant les recherches à d'autres β -dicétones. Tout d'abord, on voit que pour les dicétones aromatiques qui renferment déjà les trois liaisons éthyléniques du benzène auxquelles viennent s'ajouter les liaisons dues à la forme tautomérique de la dicétone, la réfraction moléculaire observée s'écarte de celle que l'on calcule avec les incréments atomiques d'une façon tout à fait anormale.

Les β -dicétones qui possèdent une liaison éthylénique de constitution, comme l'acétylméthylhepténone et l'octène-dione ont une réfraction moléculaire sensiblement supérieure à celle que l'on peut calculer pour la forme di-énolique.

Les β -dicétones saturées, acycliques ou cycliques, qui renferment, les premières le groupement CH^2 , les secondes le groupement CH dicétonique, ont, les unes et les autres une réfraction moléculaire égale à celle que l'on calcule avec la forme di-énolique.

Les dicétones dans lesquelles il n'y a plus d'hydrogène mobile revêtent la forme dicétonique vraie.

(1) *Berichte*, t. 20, p. 2181.

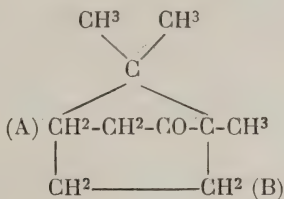
En ce qui concerne les dérivés obtenus avec l'hydroxylamine, il y a lieu de remarquer que les dicétones acycliques non substituées peuvent donner à la fois des dioximes et des isoxazols, et que celles qui n'ont qu'un hydrogène mobile ne donnent que des isoxazols.

Quant aux dicétones cycliques externes-internes, c'est-à-dire possédant un carbonyle dans le noyau et l'autre dans la chaîne latérale, elles présentent cette particularité remarquable de fournir uniquement des dioximes, ainsi que je l'ai fait remarquer dans le présent mémoire pour la méthylisobutyrylcyclopentanone et dans un mémoire précédent pour l'acétylméthylcyclohexanone (1) : mais si le seul hydrogène mobile que possèdent ces dicétones vient à être substitué par un radical alcoolique, ce n'est plus une dioxime que l'on pourra obtenir, mais, contrairement à toute prévision, une monoxime. On se trouve donc en présence de cette anomalie bizarre que les β -dicétones vraies ne possèdent qu'un seul groupement fonctionnel actif. Sera-t-il possible de déceler par un procédé chimique l'existence de cet autre groupement carbonyle qui refuse d'entrer en réaction? Tel est le problème que je me propose de résoudre.

(Institut chimique de Lyon, laboratoire de chimie générale.)

N° 16. — Migration du groupe méthyle dans la molécule du camphre; par MM. E. E. BLAISE et G. BLANC.

Si l'on part du camphre

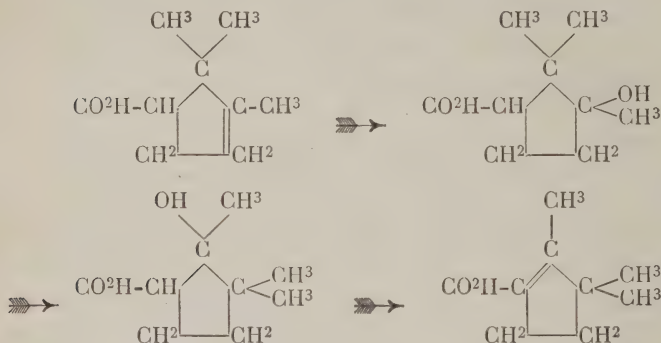


on peut, par une série de réactions convenables obtenir deux sortes de dérivés isomères. Les uns, dans lesquels le reste $\text{CH}^2\text{-CO}$ plus ou moins modifié ($\text{CH}^2\text{-CO}^2\text{H}$, CO^2H , CH^3) est lié au carbone (A); les autres, au contraire, dans lesquels le même reste est, ou plus exactement *paraît* lié au carbone B. L'un de nous (2) a donné

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 23, p. 370 et t. 25, p. 197.

(2) G. BLANC *Bull. Soc. chim.* (3), t. 25, p. 73.

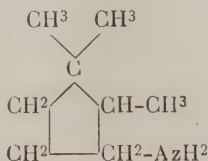
l'explication du phénomène qui se produit dans le second cas et a montré qu'en réalité il y avait migration d'un des méthyles du groupe $(CH^3)^2.C<$. C'est ainsi par exemple que l'acide α -campholytique, produit normal de dégradation de l'acide camphorique, est transformé en acide β -campholytique (isolauronolique) produit anormal, sous l'action des acides



Cette transposition est quelquefois réversible; c'est ainsi que l'acide β -campholytique peut être retransformé en acide α sous l'action de l'acide bromhydrique concentré. Dans ce dernier cas il y a émigration du groupe méthyle en sens inverse et celui-ci reprend la place qu'il occupait primitivement dans la molécule. En un mot, cette réaction est de tous points comparable à la transformation pinacolique. Nous avons voulu faire voir qu'il en était bien ainsi et que l'isomérisie des dérivés α et β (α et β -campholytique, α et β -campholénique) était bien d'ordre chimique et non stéréochimique et que, de plus, elle ne se réduisait pas à un simple déplacement de la double liaison mais bien à la place différente qu'occupe, dans la chaîne pentagonale qui constitue le noyau du camphre, le groupe carboxyle ou acétique.

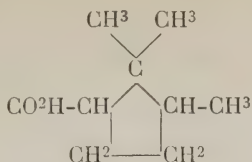
Pour cela, nous avons employé deux procédés différents :

1° Le dihydro- β -aminocampholène (1) a très certainement la constitution :



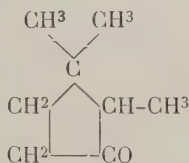
(1) G. BLANC, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 107.

D'autre part, l'acide dihydrocampholénique possède non moins certainement la structure (1) :



Si cela est bien vrai, la base que l'on obtient en soumettant la dihydrocampholénamide à la réaction d'Hofmann, doit être différente de la première. Seulement, pour comparer, il fallait dédoubler en ses composants optiques le β -dihydroaminocampholène, base inactive, dérivant de l'acide β -campholytique (isolauronolique) inactif par constitution. Nous n'avons pas pu réussir à effectuer ce dédoublement et nous avons été conduits à imaginer une seconde méthode;

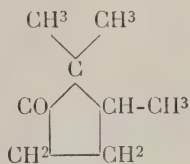
2° La 2.3-triméthylcyclopentanone obtenue par Noyes (2) en oxydant l'acide α -oxydihydro- β -campholytique et synthétiquement en chauffant le $\alpha\beta\beta$ -triméthyladipate de calcium a certainement la constitution



Nous sommes partis de l'acide dihydrocampholénique, nous l'avons bromé, et traité l'éther bromé par la potasse alcoolique. L'acide incomplet ainsi obtenu a été oxydé.



Or, si l'acide dihydrocampholénique de Mahla et Tiemann appartient à la série α , l'acétone obtenue par oxydation doit avoir la structure



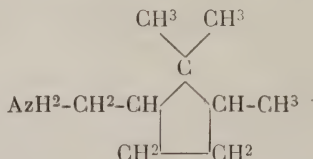
(1) MAHLA et TIEMANN, *D. ch. G.*, t. 33, p. 1929.

(2) W. A. NOYES, *Am. chem. Journ.*, t. 22, p. 256; t. 23, p. 128.

et doit être différente de la cétone de Noyes. C'est précisément ce que nous avons constaté. L'isomérisie chimique des composés α et β se trouve donc établie.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° Dihydro α -amino-campholène



— L' α -dihydrocampholénamide (5 gr.) est placée dans un petit matras avec un mélange de potasse de densité 1,33 (2^{cc},4) et d'eau (7^{cc},6). On lui ajoute une solution d'hypobromite contenant 11^{cc},4 de la même potasse, 23^{cc},1 d'eau et 1^{cc},6 de brome. On laisse le tout 3 h. à froid, puis on chauffe légèrement au B.-M. pendant 1/2 heure. Après refroidissement, on épuise à l'éther et on reprend la solution étherée par l'acide chlorhydrique étendu. La base est purifiée par une précipitation du chlorhydrate par la soude, reprécipitation du chlorhydrate par HCl en solution étherée sèche et finalement, mise en liberté de l'amine par un alcali et distillation.

L' α -dihydrocampholénamine est un liquide incolore d'une odeur beaucoup plus désagréable que le dérivé β . Elle bout à 190°. $\alpha_D = 32^\circ,48$. (Rotation dans un tube de 5 cm. $+14^\circ,2'$ et $D_{15}^{15} = 0,8655$).

Une analyse a donné, trouvé : C, 76.82; H, 13.40 — calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{19}\text{Az}$: C, 76.59; H, 13.47. Le *picrate* cristallise dans l'alcool étendu en grandes lames jaunes, il brunît vers 200° et fond en se décomposant à 227°.

L'*oxamide* $\text{C}^9\text{H}^{17}\text{AzH-CO-CO-AzHC}^9\text{H}^{18}$ est en longues aiguilles soyeuses fusibles à 147-148°.

Le *chloroplatinate* $(\text{C}^9\text{H}^{19}\text{Az})^2\text{PtCl}^6\text{H}^2$ est très peu soluble dans l'eau et l'alcool, chauffé, il se décompose sans fondre. Analyse. Trouvé : Pt, 28.21 — calculé : Pt, 28.38.

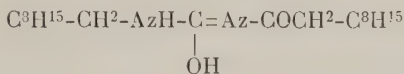
Urée $\text{C}^9\text{H}^{17}\text{-AzH-CO-AzH}^2$. — Elle constitue de fines aiguilles très peu solubles à froid dans le benzène. Elle fond à 107-108°.

Dans la préparation de la base, il reste dans l'éther épuisé par l'acide chlorhydrique une substance neutre qui cristallise très bien dans l'alcool méthylique et qui fond à 119°. Ce corps est l'urée



L'analyse a donné, trouvé : C, 71.66; H, 10.52; Az, 8.62 — calculé : C, 71.42; H, 10.71; Az, 8.33.

Le poids moléculaire en solution benzénique a été trouvé égal à 598, en solution acétique à 374. Calculé $M = 336$. La valeur anormale trouvée en solution benzénique tient peut-être à ce que l'on a affaire à une pseudo urée



L'urée chauffée progressivement au bain d'huile se décompose avec dégagement d'acide carbonique et production de nitrile dihydro- α -campholénique. L'hydratation produite, soit par les alcalis, soit par les acides, donne naissance à l'acide dihydro- α -campholénique avec production seulement de traces de base.

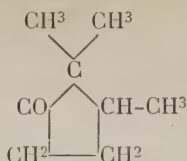
2° *Bromuration de l'acide α -dihydro campholénique.* — L'acide α -dihydro campholénique a été préparé par la méthode de Mahla et Tiemann (*loc. cit.*). 170 gr. de cet acide sont traités par 210 gr. de pentachlorure de phosphore, puis quand le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on chauffe au bain-marie pendant 1 heure. On ajoute alors, goutte à goutte, très lentement, 55 cc. de brome sec; la réaction terminée, on verse le tout, après refroidissement dans 300 gr. d'alcool absolu, on lave avec une solution étendue de bisulfite de sodium, on sèche et on distille dans le vide.

L'éther bromé $\text{C}^8\text{H}^{15}-\text{CH}.\text{Br}-\text{CO}^2\text{C}^8\text{H}^5$ bout à 135-140° ($H = 12$ mm.). L'analyse a donné, trouvé : Br, 28.40 — calculé : Br, 28.87.

Lorsqu'on traite cet éther bromé par la potasse alcoolique, il se produit une vive réaction avec dépôt de bromure de potassium; on chauffe au B.-M. pendant 1 heure, on distille l'alcool et on dissout le produit dans l'eau. La solution, épuisée par l'éther qui enlève une petite quantité d'éther non saponifié, est acidifiée par l'acide chlorhydrique. Il monte une huile que l'on extrait à l'éther; l'extrait éthéré cristallise lentement et presque totalement dans un endroit frais.

L'acide incomplet $\text{C}^8\text{H}^{14}=\text{CH}-\text{CO}^2\text{H}$ est un solide qui cristallise aisément dans l'alcool étendu ou dans l'acide acétique en lamelles fus. à 70° et bouillant à 155° (12 mm.). Il est soluble dans tous les solvants organiques, il absorbe le brome et une solution de son sel de soude décolore instantanément le permanganate. L'analyse a donné, trouvé : C, 71.15; H, 9.45 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^2$: C, 71.42; H, 9.52.

4.5.5-Triméthylcyclopentanone



— Le mode d'oxydation de l'acide $C^9H^{15}CO^2H$ qui nous a donné le meilleur résultat est le suivant : L'acide (10 gr.) est dissous dans la quantité nécessaire d'une solution étendue de potasse. On ajoute lentement en agitant, et sans refroidir, une dissolution de permanganate à 5 0/0; on perçoit un échauffement notable en même temps qu'il se manifeste une forte odeur de menthe. On cesse l'addition d'oxydant lorsque la coloration rose reste permanente au bout d'un quart d'heure. On entraîne alors la cétone au moyen d'un courant de vapeur d'eau.

La 4.5.5-Triméthylcyclopentanone est un liquide incolore, mobile, d'odeur à la fois de camphre et de menthe. Elle bout à 164-165°. Elle est insoluble dans l'eau. L'analyse a donné, trouvé : C, 75.81; H, 12.41 — calculé pour $C^8H^{14}O$: C, 76.19; H, 12.69.

Oxime $C^8H^{14}=AzOH$, paillettes naerées, solubles dans l'alcool et l'éther de pétrole, fusibles à 107-108°. L'analyse a donné, trouvé : C. 68.27; H, 10.75 — calculé pour $C^8H^{15}AzO$: C, 68.08; H, 10.63.

Semicarbazone $C^8H^{14}=Az-AzH-COAzH^2$, petits cristaux insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool à froid, plus à chaud. fus. à 188° sans décomposition. L'analyse a donné, trouvé : C, 59.60; H, 9.34 — calculé : C, 59.01; H, 9.29.

Le dérivé benzylidénique $C^8H^{12}O=CHC^6H^5$, qui s'obtient aisément par la condensation en solution alcaline (10 cc. KOH à 10 0/0) de la cétone (0^{sr},6) avec la benzaldéhyde (0^{sr},5 + 5 cc. d'alcool), cristallise peu à peu en prismes fusibles à 34°, solubles dans tous les solvants organiques.

En rapprochant les propriétés de la cétone de Noyes (I) et de la nôtre (II)

	I.	II.
Point d'ébullition.....	167-169	164-165
Oxime (P. F.).....	104	107-108
Semicarbazone (P. F.).....	»	188
Dérivé benzylidénique (P. F.).	74	34

on voit que ces deux cétones sont différentes.

(Faculté des sciences, laboratoire de chimie organique.)

N° 17. — Sur la monoxybenzalbromindanone;
par M. K. MINIAT.

Ainsi que l'ont établi M. de Kostanecki et l'auteur, les trois monoxybenzaldéhydes isomères se combinent à la bromindanone en présence de soude caustique. L'aldéhyde salicylique et la métaoxybenzaldéhyde réagissent d'une manière nette; le rendement est beaucoup moins bon avec la paraoxybenzaldéhyde. Avec cette dernière il se forme une matière insoluble dans l'alcali, qui n'a pas été étudiée d'une manière approfondie. Il est possible que la paraoxybenzaldéhyde ne prenne aucune part à la formation de ce corps; ce qui le fait supposer, c'est que l'indanone bromée elle-même est attaquée à la suite d'une action prolongée de l'alcali en solution alcoolique et qu'il se précipite une substance très impure et peu soluble dans l'alcool. D'autres oxybenzaldéhydes se comportent de la même façon. La vanilline ne se combine que difficilement avec la 2-indanone bromée en présence de soude et, si on fait usage d'aldéhyde protocatéchique, il n'y a qu'une faible partie du produit de la réaction qui se dissolvait dans l'alcali. On a donc tenté des essais dans une autre direction pour opérer la combinaison et on a reconnu qu'en faisant bouillir la solution alcoolique des deux corps et en ajoutant de l'acide chlorhydrique fumant, on obtenait des rendements avantageux de ces composés.

Ortho-oxybenzal-2-bromindanone. — A une solution alcoolique chaude d'aldéhyde salicylique et d'indanone bromée en proportions moléculaires on ajoute en une seule fois une quantité de soude caustique double de celle de l'aldéhyde employée. Le liquide se colore en rouge pendant quelques instants, et il se sépare le sel sodique de la 2'-oxybenzal-2-bromindanone, peu soluble dans la soude; on le soumet à des cristallisations répétées dans l'alcool et on obtient des aiguilles jaunes brillantes qui charbonnent à 220°.

La 2'-oxybenzal-2-bromindanone se dissout dans la soude étendue à chaud avec une couleur jaune-rougeâtre; par le refroidissement il se dépose un sel d'un rouge pâle cristallisé, peu soluble. L'acide sulfurique concentré colore les cristaux du composé libre en rouge et la solution est orangée.

La 2'-métoxy-2-bromindanone est préparée en faisant bouillir avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium desséché. Elle constitue des aiguilles qui obtenues d'une dissolution alcoolique sont incolores et fusibles à 142°.

La méta-oxybenzal-2-bromindanone se forme facilement, lors-

qu'on suit les prescriptions indiquées dans la préparation décrite plus haut pour le composé ortho; elle cristallise de l'alcool en belles aiguilles longues et brillantes dont le point de fusion est 239° . En humectant avec de l'acide sulfurique concentré les cristaux se colorent en orangé; la solution est jaune. La soude dissout le composé en fournissant un liquide jaune.

La 3'-acétoxy-2-bromindanone est peu soluble dans l'alcool et cristallise en petites feuilles incolores fusibles à $173-174^{\circ}$.

La paraoxybenzaldéhyde se combine plus difficilement avec la 2-bromindanone en présence de soude caustique à 50 0/0 que ses deux isomères. On a versé la solution alcaline alcoolique dans de l'acide chlorhydrique étendu, on a séparé le précipité par filtration et on l'a traité à chaud par de la soude diluée. La combinaison est dissoute et il reste un résidu notable sur le filtre. Le liquide alcalin filtré est additionné d'acide chlorhydrique pour mettre le composé en liberté. On le fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool additionné de charbon animal. A l'état de pureté c'est une poudre cristalline d'un jaune clair, constituée de petites aiguilles, fusibles à 252° et solubles dans la soude étendue avec une couleur rouge-jaune, une plus grande quantité d'alcali détermine la précipitation d'un sel sodique orangé. L'acide sulfurique colore les cristaux en rouge et forme avec eux une solution jaune.

On obtient immédiatement ce même composé à l'état de pureté en faisant dissoudre les deux composés dans l'alcool, en ajoutant de l'acide chlorhydrique fumant en quantité égale au tiers du volume du mélange et en chauffant peu de temps au réfrigérant ascendant. Il se produit alors un précipité volumineux jaune qui, recristallisé fournit le composé à l'état de pureté.

La 4'-acétoxy-2-bromobenzalindanone est préparée en faisant bouillir la paraoxybenzal-2-bromindanone avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium desséché. En faisant cristalliser ce composé qui est très peu soluble dans de l'acide acétique glacial, on obtient des aiguilles incolores, fusibles à $226-227^{\circ}$.

Les mono-oxybenzalbromindanones qui viennent d'être décrites se rapprochent des mono-oxybenzalindanediones qu'ont fait connaître MM. de Kostanecki et Laczkowski. Elles ont toutefois une couleur moins intense. Il est facile d'expliquer ce fait par la théorie; en effet, l'indanedione renferme en plus un chromophore CO, dont la présence se manifeste d'une manière nette et précise. Pour compléter ses travaux, l'auteur a fait réagir quelques aldéhydes, telles que l'aldéhyde cuminique, le furfurol, le cuminol et l'aldéhyde cinnamique sur la bromindanone; dans ce cas aussi il

a pu établir la constitution des composés obtenus; ils sont beaucoup moins colorés que les combinaisons correspondantes de l'indanedione. Ainsi, par exemple, les petits cristaux obtenus par la combinaison de l'aldéhyde, ainsi qu'avec la bromindanone sont des amas d'aiguilles incolores, fusibles à 199-205°; tandis que celles qu'il a obtenues avec la même aldéhyde et l'indanedione constituent des aiguilles cristallisées rouge-orangé, fusibles à 138-140°.

N° 18. — Sur une ancienne expérience de M. Berthelot, relative à la transformation de la glycérine en sucre par le tissu testiculaire; par M. Gabriel BERTRAND.

A la suite de nombreuses expériences, au cours desquelles il avait réussi à obtenir de l'alcool en abandonnant à elle-même des solutions de glycérine, de mannite, etc., avec de la craie et des matières organiques azotées telles que l'albumine, la caséine, la gélatine, etc., M. Berthelot eut l'idée que si la glycérine et la mannite fournissent de l'alcool, c'est qu'elles ont passé, au préalable, par l'état de sucre.

Afin de vérifier cette hypothèse, il entreprit des expériences très variées : la glycérine et la mannite furent, notamment, dissoutes dans l'eau et laissées, à la température ordinaire, au contact de tous les tissus et substances azotées de nature animale ou analogues qu'il fut possible de se procurer. Dans plusieurs cas, il se produisit un sucre proprement dit, susceptible de réduire le tartrate cupropotassique et d'éprouver immédiatement, sous l'influence de la levure de bière, la fermentation alcoolique (1).

Ceci eut lieu avec la caséine, la fibrine, les tissus cutané, rénal, pancréatique, etc., mais toujours d'une manière accidentelle, sans qu'on puisse réussir à fixer les conditions du phénomène.

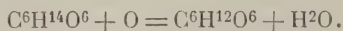
Un seul tissu, celui du testicule provoquait, au contraire, la transformation à peu près constante de la glycérine en sucre réducteur.

Pour que l'expérience réussisse, il fallait que le tissu demeurât sans se putréfier; s'il pourrissait, l'expérience était manquée. La formation des moisissures était également nuisible. Enfin, l'expérience exigeait la présence de l'air.

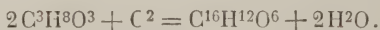
Si l'on remarque, après ces observations, que la formule brute des sucres dont le glucose est le type ne diffère de la formule de la glycérine ou de la mannite que par une certaine quantité d'hydro-

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 50, p. 369-376; 1857.

gène en moins, on sera tout de suite tenté d'admettre que, dans l'expérience de M. Berthelot, la glycérine ou la mannite ont dû être transformées en sucre par suite d'une oxydation (1). La mannite donnerait, par exemple, soit du mannose, soit du lévulose, d'après l'équation suivante :



La glycérine, elle, fournirait de la dioxyacétone ou de l'aldéhyde glycérique. Ces dernières pourraient ensuite se condenser, comme dans les expériences de Fischer sur la production de l'acrose.



Cette manière de voir, jointe au souvenir de découvertes effectuées depuis la publication de M. Berthelot, m'a engagé à étudier quel pouvait être le mode d'action du tissu testiculaire sur la glycérine.

On sait qu'il existe dans le tissu en question une substance bien définie, la spermine, susceptible, d'après Pöhl, d'agir dans certaines circonstances, assez artificielles d'ailleurs, à la manière d'un ferment oxydant. Des recherches de Jacquet, d'Abelous et Biarnès, de Portier, de Jacoby, etc., prouvent, d'autre part, que l'existence des oxydases signalée par moi chez les plantes doit être étendue aussi aux animaux. Est-ce à l'existence de la spermine, est-ce à celle d'une oxydase, alors différente des oxydases connues, qu'il faut rapporter la transformation de la glycérine en sucre dans l'expérience de M. Berthelot? Est-ce, au contraire, à l'ingérence d'un microbe semblable, quant à son action sur la glycérine, à la bactérie du sorbose? Ce sont les questions auxquelles j'ai essayé de répondre, et voici les principaux résultats de mes recherches.

Je me suis servi de chiens, de lapins, de cobayes et de coqs, sacrifiés par la section du bulbe ou la chloroformisation au moment de l'expérience. Les testicules étaient extraits de leurs enveloppes avec tous les soins d'asepsie nécessaires, divisés avec des ciseaux stérilisés et introduits aussitôt dans les matras. Ceux-ci, dont il avait été préparé deux séries, suivant le volume présumé des testicules, renfermaient, les uns 50 gr., les autres 100, d'une solution aqueuse de glycérine pure au 1/10^e. Ils étaient remplis à peu près

(1) Le tissu testiculaire ne diminue pas sensiblement de poids pendant l'expérience; en tous cas, la perte de poids qu'il subit, surtout par dissolution, est très inférieure à la quantité de sucre produite (*loc. cit.*).

au tiers, bouchés avec de l'ouate et un double capuchon de papier à filtrer et avaient été préalablement chauffés à $+120^{\circ}$.

Suivant les indications de M. Berthelot, les matras, une fois pourvus de leur testicule, ont été abandonnés à la lumière diffuse, dans un endroit où la température était comprise entre 10 et 20° . De temps en temps, à l'aide d'une pipette stérile, on puisait avec beaucoup de soins un peu de liquide glyciné et on examinait son action sur le réactif cupropotassique. En même temps, quelques gouttes étaient introduites dans un petit matras d'eau de levure glycinée qu'on maintenait ensuite dans une étuve à $+30^{\circ}$.

Les résultats de ces expériences, entreprises sur 38 matras, ont été des plus nets : ce n'est point le tissu testiculaire, ni ses produits solubles qui transforment la glycérine en sucre réducteur ; ce sont des microbes apportés, selon toutes vraisemblances, par le testicule lui-même.

Si l'on excepte, en effet, six matras, où s'étaient développées des moisissures, on trouve que 25 matras n'ont jamais donné trace de sucre, même après cinq mois d'attente, et sept, au contraire, où le pouvoir réducteur est apparu du premier au troisième mois. Or, parmi les matras qui n'ont pas fourni de sucre, 23 sont restés stériles, tandis que parmi les autres, 6 sur 7 ont en même temps donné lieu à des cultures microbiennes. Encore peut-on admettre pour le 7^e (coq), où la quantité de sucre était très minime, que l'examen bactériologique a été fait trop tardivement et que tous les microbes y étaient morts.

Une excellente preuve d'ailleurs que les microbes sont bien les agents de la transformation de la glycérine est la suivante : en introduisant une trace de liquide réducteur dans un matras stérile, on provoque, à coup sûr, après une attente convenable, l'apparition d'une quantité notable de sucre.

Bien plus, on peut, uniquement avec du bouillon de levure glyciné (1) continuer la culture développée spontanément dans les matras à testicule. Le sucre apparaît d'une manière constante même après trois ou quatre passages et, quand on ensemence une goutte de la dernière culture dans un matras à testicule resté stérile on y provoque, cette fois encore, l'apparition du sucre réducteur.

Autant qu'il m'a été possible d'en juger jusqu'ici, plusieurs espèces microbiennes vivent côte à côte dans chaque matras. Celles

(1) Ce milieu est même plus favorable que le testicule baignant dans la glycérine.

qui ne font point de sucre retardent plus ou moins l'action de celle qui en produit, de sorte que le sucre apparait dans les matras, comme l'avait déjà remarqué M. Berthelot, après un temps fort variable.

Le sucre provenant de la transformation microbienne de la glycérine réduit rapidement le réactif cupropotassique dès la température ordinaire. J'ai pensé, d'après cela, qu'il devait être, comme celui produit par la bactérie du sorbose, de la dioxyacétone. Pour le vérifier, 100 gr. de liquide retiré de deux matras (cobaye) furent additionnés, après filtration, de 5 gr. de phénylhydrazine et de 5 gr. d'acide acétique. Le précipité jaune, produit lentement à froid, fut recueilli après 48 heures, lavé, séché et recristallisé dans le benzène. On a obtenu ainsi de belles lamelles brillantes, fondant vers $+130^{\circ}$, et dont 0^{gr},0893 ont donné, en centièmes, à l'analyse : Az, 20.70 — calculé pour $C^{15}H^{16}Az^4O$: Az, 20.82.

L'instabilité de la dioxyacétone, la facilité avec laquelle ce corps se condense ou se polymérise sous les moindres influences, expliquent pourquoi les liquides provenant de matras anciens, de ceux en particulier où la production de sucre a été faible, ne réduisent plus le réactif cupropotassique qu'à la température de l'ébullition. On n'obtient la dioxyacétone à peu près pure qu'avec les cultures rapides, où l'oxydation spécifique de la glycérine n'est pas trop entravée par les microbes indifférents.

On peut se demander maintenant quels sont ces microbes producteurs de dioxyacétone et comment ils sont venus dans la glycérine. Je n'ai pas terminé mes recherches, mais je puis déjà dire que ces microbes ne renferment point de bactérie du sorbose. D'autre part, les soins que j'ai pris pour l'extraction des testicules, l'impossibilité absolue de faire apparaître le pouvoir réducteur dans des matras restés stériles en les débouchant quelques minutes dans l'air du laboratoire ou en les inoculant avec une goutte d'eau de la canalisation, laissent penser que certains testicules étaient normalement infectés (1). Mais il faudrait de nouvelles et nombreuses expériences pour acquérir toute certitude à cet égard.

Je ne retiendrai donc, en dehors des faits signalés dans cette note, qu'une seule conclusion. C'est que l'action de la bactérie du

(1) De ses recherches sur l'existence des microorganismes dans les tissus vivants normaux, Galippe avait tiré cette conclusion : « l'organe qui s'est montré le plus constamment peuplé de microbes est le testicule ». (*C. R. de la Soc. de biol.*, 9^e série, t. 3, p. 810; 1891).

sorbose sur la glycérine, qui pouvait passer jusqu'ici comme spécifique, est au contraire, ainsi qu'il arrive pour celle de la levure sur le sucre ou du mycoderma aceti sur l'alcool, une action commune à différents organismes. Peut-être même la retrouvera-t-on bientôt chez des êtres supérieurs comme un des premiers stades du processus digestif de la glycérine et des graisses.

**N° 19. — Sur l'essence d'Ylang-Ylang ;
par M. Georges DARZENS.**

Une récente communication des chimistes de la maison Schimmel sur l'essence d'Ylang-Ylang parue dans le dernier bulletin semestriel de cette maison, m'engage à publier quelques résultats des recherches que j'ai entrepris il y a déjà quelques temps sur cette essence.

On sait par les travaux de M. Gal, et surtout par ceux bien plus complets de M. Reyhler, que cette essence renferme de l'acide benzoïque et acétique avec traces d'acides gras supérieurs ; des alcools terpéniques, linalol et géraniol, un sesquiterpène, le cadinène, enfin, l'éther méthylique du para-crésol.

Dans une première série de recherches, j'ai voulu surtout déterminer la nature des phénols que renferme cette essence et dont la présence a été également signalée par Reyhler. J'ai voulu voir également s'il y avait en dehors des alcools déjà cités d'autres alcools et notamment, des termes inférieurs de la série grasse. Ce sont les résultats de ces recherches que je désire publier aujourd'hui.

J'ai opéré sur 250 gr. d'une essence dont l'origine et la pureté n'étaient pas douteuses et que j'ai eu soin de laver une fois à l'eau distillée.

Au lieu de saponifier cette essence par une solution alcoolique de potasse comme on a coutume de le faire, j'ai exécuté cette opération en agitant simplement l'essence dans un matras de Wurtz scellé avec une solution aqueuse de potasse, le tout étant chauffé au bain-marie. Au bout de quelques instants, la solution aqueuse se teint en jaune, mais on maintient le mélange en contact à 100° pendant 10 heures environ. En opérant ainsi, j'ai évité l'introduction de l'alcool, qui rendrait impossible la recherche de ce corps dans l'essence même. Des expériences préliminaires m'avaient d'ailleurs montré que les éthers des alcools terpéniques se saponifient également bien dans ces conditions.

On étend ensuite la solution aqueuse, on lave la couche huileuse

à l'eau et on réunit cette eau de lavage à la couche aqueuse. Pour la recherche des alcools inférieurs, solubles dans l'eau, je distillais à la vapeur cette solution pendant quelques minutes seulement de manière à recevoir une dizaine de centimètres cubes environ. Pendant cette distillation, on observe des stries caractéristiques dans le réfrigérant, et en saturant le liquide distillé par le carbonate de potasse, on voit apparaître quelques gouttes d'un liquide ayant l'odeur et l'aspect physique de l'alcool méthylique. Ces quelques gouttes traitées par le chlorure de benzoyle puis par CO^3Na^2 en excès ont donné l'odeur caractéristique du benzoate de méthyle. Je possédais trop peu de ce liquide pour songer à en poursuivre davantage l'identification, mais cette expérience rend très probable l'existence de ce corps.

Après ce premier traitement, la solution aqueuse alcaline a été saturée par un courant de CO^2 pour déplacer les phénols. Le liquide trouble ainsi obtenu est épuisé à l'éther et la solution étherée évaporée dans une capsule.

Le résidu est redissous dans la plus petite quantité possible de lessive de soude à 10 0/0 et cette solution, après filtration est agitée avec un excès de chlorure de benzoyle pour transformer les phénols en dérivés benzoylés. Le liquide ne tarde pas à se prendre en masse, on ajoute alors un excès de carbonate de soude à 10 0/0 pour détruire l'excès de chlorure et dissoudre l'acide benzoïque qui aurait pu prendre naissance. Le dérivé benzoylé insoluble qui reste est essoré à la trompe et purifié par cristallisation. Après un certain nombre de cristallisations, j'ai pu isoler un corps défini fondant à $70-71^\circ$ qu'il m'a été facile d'identifier avec le benzoyl-para-crésol. L'essence d'Ylang-Ylang renferme donc, sans doute possible, dans sa portion phénolique, le para-crésol, soit libre, soit engagé dans une combinaison facilement dédoublable par des solutions aqueuses de potasse.

Le fait que l'essence n'abandonne pas immédiatement à froid ce phénol à la solution alcaline me ferait pencher vers la deuxième hypothèse.

Dans la solution aqueuse où les phénols ont été précipités par CO^2 , il m'a été facile de retrouver les acides benzoïque et acétique déjà signalés par Reychler et cela dans des proportions voisines de celles indiquées par cet auteur (7 et 5 0/0).

La présence de l'acide acétique m'a fait supposer que le para-crésol pouvait se trouver à l'état d'acétyl-para-crésol et de fait j'ai vérifié que ce corps se saponifiait très facilement dans les conditions sus-indiquées.

L'acétyl-para-crésol bien pur a d'ailleurs une odeur assez voisine des têtes d'essence Ylang-Ylang, où il est facile de retrouver en plus grande abondance le phénol et l'acide acétique. Le prix élevé de la matière première m'a empêché de préciser davantage cette question.

En terminant, je tiens à faire remarquer que cette découverte du para-crésol dans l'essence d'Ylang-Ylang est entièrement conforme aux idées de mon maître M. Grimaux qui énonçait volontiers la loi suivante : « Toutes les fois que la cellule végétale fabrique un phénol, on doit s'attendre également à trouver parmi les produits de son élaboration l'éther méthylique de ce phénol et réciproquement. »

(Travail fait au laboratoire des recherches scientifiques
de la maison L.-T. Piver et C^{ie}.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur la formation de l'ozone; A. CHASSY (*C. R.*, t. 133, p. 789 11.11.1901). — L'auteur efflue une masse déterminée d'oxygène; pendant un temps plus ou moins long, et mesure la proportion d'ozone formée par la diminution de pression de la masse gazeuse. Il a trouvé ainsi que la loi d'accroissement de l'ozone est la même quelle que soit l'intensité du courant; un courant faible produit le même résultat qu'un courant intense, à condition qu'il agisse pendant un temps suffisamment long. Il résume dans un tableau les qqtés d'ozone formées en fonction du temps. R. MARQUIS.

Sur quelques effets chimiques produits par le rayonnement du radium; Henri BECQUEREL (*C. R.*, t. 133, p. 709; 4.11.1901). — L'auteur rappelle l'action du rayonnement du radium sur le gélatino bromure d'argent, ainsi que les phénomènes de coloration observés par M. et M^{me} Curie sur les verres, la porcelaine, le papier, et ceux observés par M. Giesel sur le sel gemme et la sylvine.

Il montre ensuite que la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge (phénomène exothermique) peut s'effectuer sous l'influence du rayonnement du radium; cette transformation s'arrête, d'ailleurs, quand on supprime le rayonnement.

Le rayonnement du radium provoque la réduction du bichlorure de mercure par l'acide oxalique; le tube contenant le radium est plongé dans une dissolution contenant 6^{gr},5 de HgCl_2 et 12^{gr},5 d'ac. oxalique pour 100 gr. d'eau. En 24 heures, il s'est ppté 2 mgr. de calomel; la surface rayonnante était de 24^{mm},2.

L'auteur signale enfin les expériences poursuivies par M. Louis Matout dans son laboratoire, sur l'action du rayonnement du radium sur les graines. Des graines de cresson alénois et de moutarde blanche soumises pendant une semaine et plus à l'action du radium ont perdu complètement leur faculté germinative.

R. MARQUIS.

Sur les combinaisons de l'or avec le chlore; Fernand MEYER (*C. R.*, t. 133, p. 815; 18.11.1901). — L'or se dissout dans le chlore liquide, surtout à chaud. En chauffant à 100°, en tubes scellés, on obtient du chlorure aurique cristallisé AuCl_3 . Ce chlorure se dissocie vers 150° en chlore et en un corps gris qui est le chlorure aureux; ce dernier commence à se dissocier lui-même vers 170° en Au et Cl. Voici les pressions observées :

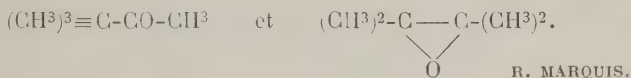
Températures.	Pression en cm. de Hg.			
	$\text{AuCl}_3 \rightleftharpoons$	$\text{AuCl} + \text{Cl}_2$	$\text{AuCl} \rightleftharpoons$	$\text{Au} + \text{Cl}$
100°		0,6		»
150°		1,2		»
170°		3,1		1,4
185°		6,7		2,1
190°		8,5		2,6
207°		17,4		6,5
233°		»		17,2
240°		»		22,0

R. MARQUIS.

Recherches sur les isomérisations de la pinacone et de ses dérivés; Maurice DELACRE (*C. R.*, t. 133, p. 738; 4.11.1901). — L'auteur donne un résumé de ses recherches relatives à la constitution de la pinacolone : 1° l'action de PCl_5 sur la pinacolone donne un chlorure liquide $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CCl}=\text{CH}_2$ et des chlorures solides parmi lesquels $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CCl}_2-\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}-\text{CCl}-(\text{CH}_3)_2$, ce dernier donnant du tétraméthyléthylène par KOH alcoolique (?); 2° les produits de réduction de la pinacolone sont symétriques, ce sont : l'alcool pinacolique, et le produit secondaire que M. Couturier a scindé en pinacolone et

tétraméthyléthylène; 3° le bromure de l'alcool pinacolique se comporte exactement comme le dibromure du tétraméthyléthylène $(\text{CH}_3)_2\text{-C}=\text{C}(\text{CII}^3)_2$; 4° la réduction du chlorure $(\text{CH}_3)_3\text{-C-CCl}=\text{CH}^2$ donne un carbure (tertiaire butyléthylène) $(\text{CII}^3)_3\text{-C-CH}=\text{CH}^2$ bouillant à 44°, différent de celui auquel M. Couturier a attribué cette formule; 5° le produit d'addition de HBr à ce carbure se distingue très nettement du bromure de l'alcool pinacolique, traité par l'oxyde d'Ag humide, il donne un composé bouillant à 125° qui doit être l'alcool secondaire $(\text{CH}_3)_3\text{-C-CH.OH-CII}^3$; le bromure de l'alcool pinacolique donne, dans les mêmes conditions, 80 0/0 de tétraméthyléthylène; 6° l'hydrocarbure auquel M. Couturier attribue la formule $(\text{CH}_3)_3\text{-C-CH}=\text{CII}^2$ paraît avoir plutôt la suivante : $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-C} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$, son chlorhydrate est en effet identique au chlorure de l'alcool pinacolique $(\text{CII}^3)_2\text{-CH-CCl}(\text{CH}_3)_2$; 7° l'auteur n'a pu reproduire les résultats de M. Eltekow dans l'action de KOH sur le produit d'addition de ClOH au tétraméthyléthylène; 9° l'oxydation de la pinacoline n'a jamais donné que 50 à 60 0/0 d'acide triméthylacétique; il se forme en même temps un produit soluble dans l'eau donnant de l'iodoforme avec KOH et l'iode.

L'auteur pense que la pinacoline correspond à un état d'équilibre entre les deux formules



Réactions de l'acide trichloracétique; A. CLERMONT (*C. R.*, t. 133, p. 737; 4.11.1901). — Si à l'acide trichloracétique dissous dans 1 mol. d'alcool, on ajoute 1 mol. de SO^4H^2 , il y a formation presque immédiate d'éther trichloracétique qui se sépare quand on ajoute 4 volumes d'eau. Cet éther, lavé et additionné de son volume d'ammoniaque, se convertit rapidement en trichloracétamide, fusible à 135°. Ces réactions, étant rapides, peuvent servir à caractériser qualitativement l'acide trichloracétique.

R. MARQUIS.

Action de quelques chlorures d'acides sur les sodacétylacétates de méthyle et d'éthyle; BONGERT (*C. R.*, t. 133, p. 820; 18.11.1901). — Le chlorure de propionyle réagit sur le sodacétylacétate d'éthyle en donnant : 1° le *C.-propionylacétylacétate d'éthyle*, liq. incol., acide au tournesol; color. rouge par FeCl^3 , Éb. 112-113° sous 20 mm., $d^0 = 1.091$. Son *sel de cuivre* est en aiguilles

bleues, f. à 78°; 2° l'*O.-propionylacétylacétate d'éthyle*, liq. incol., Éb. 121° sous 23 mm., $d_4^0 = 1.061$, ne colore pas FeCl_3 .

Avec le chlorure de butyryle on obtient : 1° le *C.-butyrylacétylacétate d'éthyle*, Éb. 112° sous 16 mm., $d_4^0 = 1.062$. *Sel de cuivre*, f. à 89°; l'ammoniac sec dédouble ce corps en acétamide et butyrylacétate d'éthyle, Éb. 101° sous 20 mm., $d_4^0 = 1.007$ (déjà obtenu par M. Blaise (*C. R.*, t. 132, p. 979); 2° l'*O.-butyrylacétylacétate d'éthyle*, Éb. 112-113° sous 10 mm., $d_4^0 = 1.033$.

L'action du chlorure d'isovaléryle sur le sodacétylacétate de méthyle donne : 1° le *C.-isovalérylacétylacétate de méthyle*, Éb. 107-108° sous 11 mm., $d_4^0 = 1.069$. *Sel de cuivre*, f. à 137°; l'eau dédouble cet éther, à 140-150°, en CO_2 , CH_3OH et *isovalérylactone*, Éb. 76° sous 19 mm., $d_4^0 = 0.936$; *sel de cuivre*, f. à 142°; l'ammoniac sec le dédouble en acétamide et *isovalérylacétate de méthyle*, liq., Éb. 95° sous 19 mm., $d_4^0 = 1.006$; *sel de cuivre*, f. à 136°; l'isovalérylacétate de méthyle donne avec l'hydrazine : l'*isobutylpyrazolone*, en paillettes blanches, f. à 229°; 2° l'*O.-isovalérylacétate de méthyle*, liq. bouillant à 113-114° sous 11 mm., $d_4^0 = 1.039$.

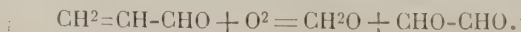
Le chlorure de caproyle et le sodacétylacétate de méthyle donnent : 1° l'*O.-caproylacétylacétate de méthyle*, liq. bouillant à 142° sous 16 mm., $d_4^0 = 1.026$; 2° le *C.-caproylacétylacétate de méthyle*, liq. bouillant à 144° sous 21 mm., $d_4^0 = 1.056$; *sel de cuivre*, f. à 92°; l'eau à 140-150° le dédouble en CO_2 , CH_3OH et *caproylactone*, Éb. 98-100° sous 20 mm., $d_4^0 = 0.936$ (déjà préparé par MM. Moureu et Delange, *Bull.*, t. 25, 306); l'ammoniac le dédouble en acétamide et *caproylacétate de méthyle* liq., Éb. 118° sous 19 mm., $d_4^0 = 0.991$, donnant avec l'hydrazine l'*amylpyrazolone*, fondant à 195°.

R. MARQUIS.

Oxydation des alcools non saturés par l'action de contact; obtention de la vanilline; A. TRILLAT (*C. R.*, t. 133, p. 822; 18.11.1901). — Les vapeurs du corps étudié passent sur une spinale ou sur une toile métallique chauffée.

L'alcool allylique s'oxyde ainsi en dégageant assez de chaleur pour porter la spirale au rouge sombre; il se forme de l'acroléine (5,8 0/0 du poids de l'alcool employé), de l'aldéhyde formique et un peu d'aldéhyde glycolique ou de glyoxal.

On a donc les actions suivantes :



L'isocugénol, traité de la même façon, donne de la vanilline (2^{gr}, 9 pour 100 gr. d'isocugénol). R. MARQUIS.

Constitution du picéol; Ernest CHARON et Démétrius ZAMANNOS (*C. R.*, t. 133, p. 741; 4.11.1901). — Le picéol provient du dédoublement hydrolytique de la picéine, extraite, par M. Tanret, des ramilles du *pinus pecea*. Il fond à 109° et possède la formule $C^8H^8O^2$ d'une monooxyacétophénone. La paraoxyacétophénone fond à 108°. Les auteurs l'ont identifiée avec le picéol. Ils ont préparé cette oxycétone en diazotant la paramidoacétophénone et décomposant le diazo. Ils l'ont obtenu également à partir de l'anisol; ce dernier, acétylé en présence du chlorure d'aluminium donne le paracétylanisol $C^6H^4(CO.CH^3)(OCH^3)$ qui n'est autre que l'éther méthylrique du picéol, cet éther peut être saponifié en le délayant dans l'eau chaude et faisant passer un courant de HBr gazeux, l'opération doit être arrêtée avant d'être complète. Le picéol peut être transformé en acétylanisol par CH^3I et KOH. *Oxime du picéol*, préparée par le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'acétate de sodium, fond à 143°. *Semicarbazone*, aiguilles incolores fondant à 199°. *Hydrazone*, aiguilles blanches jaunissant à l'air et se résinifiant très vite, fond à 148°. R. MARQUIS.

Remarques sur la formation des acides dans les végétaux; BERTHELOT et ANDRÉ (*C. R.*, t. 133, p. 502; 30.9.1901). — L'étude de cette formation a déjà fait l'objet de travaux des auteurs, en 1885-1886, spécialement. Dans un certain nombre d'espèces végétales, l'acidité totale fut dosée, ainsi que la proportion des acides oxalique, carbonique, azotique, etc., libres ou combinés, les dosages étant rapportés au poids sec de la plante totale et au poids sec de chacune de ses parties. Les auteurs rappellent qu'il n'existe aucune relation entre la dose totale des acides végétaux contenus dans une plante, à l'état libre ou combiné, et le titre acidimétrique des jus extraits de ses différentes parties; les acides contenus dans un végétal s'y trouvent en majeure partie à l'état salin. Pour une appréciation sommaire de la formation des acides végétaux, ce serait le titre alcalimétrique des cendres, déterminé à l'aide d'un acide chlorhydrique normal, qui fournirait le résultat le plus approché. R. MARQUIS.

La formation d'un dérivé isatinique de l'albumine; Julius GNEZDA (*C. R.*, t. 133, p. 517; 30.9.1901). — L'auteur, traitant la peptone par l'acide hypochloreux, obtient, avec un rendement de

0^{gr},5 pour 1 kilog. de peptone, un corps qu'il suppose être une *chlorisatine*; la potasse le colore en violet; le nitrate d'argent et l'ammoniaque donnent une poudre rouge. R. MARQUIS.

Recherches dans les végétaux, du sucre de canne à l'aide de l'invertine et des glucosides à l'aide de l'émulsine; Ém. BOURQUELOT (*C. R.*, t. 133, p. 690; 28.10.1901). — Le principe de la méthode consiste à dédoubler le sucre de canne au moyen de l'invertine de la levure en opérant sur un extrait alcoolique du végétal et à déterminer la proportion de sucre interverti formé. L'invertine étant ensuite détruite en portant à 100°, on détermine le dédoublement des glucosides au moyen de l'émulsine.

R. MARQUIS.

Sur l'iboga, ses propriétés excitantes, sa composition, et sur l'alcaloïde nouveau qu'il renferme, l'ibogaïne; J. DYBOWSKI et Ed. LANDRIN (*C. R.*, t. 133, p. 748; 4.11.1901). — L'*iboga*, qui croît au Congo, contient, principalement dans ses racines, un alcaloïde, l'*ibogaïne*, auquel la plante doit ses propriétés. Pour extraire cet alcaloïde, les racines pulvérisées sont additionnées d'un lait de chaux, le tout est séché et épuisé à l'éther; ce dernier est ensuite agité avec SO_4H^2 au 1/10. De la sol. acide on ppté les alcaloïdes par la soude, et on purifie l'ibogaïne par des cristallisations dans l'alcool; on en retire de 6 à 10 gr. par kilogramme de racines.

L'ibogaïne cristallise en prismes orthorhombiques, insol. dans l'eau, solubles dans l'alcool, surtout à chaud, sol. aussi dans l'éther, CHCl_3 , C_6H_6 , etc. Elle fond à 152°. Elle est lévogyre : $\alpha_D = -48^\circ,32'$ à 15°. Elle s'oxyde facilement à l'air; ses solutions salines pptent en blanc par le réactif de Mayer, par le tannin, par le sublimé et l'acide phosphoantimonique. KI ioduré donne un ppté rouge-brun, l'iodure double de Bi et K un ppté jaune d'or.

L'ibogaïne donne des sels neutres au tournesol, incristallisables. Sa formule est $\text{C}^{52}\text{H}^{66}\text{Az}^6\text{O}^2$.

R. MARQUIS.

Sur le calcul du mouillage et de l'écémage simultanés du lait; V. GÉNIN (*C. R.*, t. 133, p. 743; 4.11.1901).

Recherches sur la coagulation du sang et les sérums anticoagulants; Jules BORDET et Octave GENGOU (*Ann. de l'Institut Pasteur*, t. 15, p. 129). — Les auteurs, reprenant d'anciennes expériences de Freund, montrent qu'on peut obtenir un sang non spontanément coagulable, et en séparer par centrifugation un

plasma non spontanément coagulable, en faisant passer le sang directement de l'artère dans un tube de verre paraffiné sur toute sa surface interne. (On sait que Freund recevait le sang dans un vase vaseliné; le procédé de MM. Bordet et Gengou a l'avantage de permettre la centrifugation, sans détacher de la paroi la couche de paraffine qui la recouvre, tandis que la vaseline s'en détache, au moins par place; de sorte que le sang venant en contact avec la paroi nue du tube coagule pendant la centrifugation.)

Le plasma ainsi obtenu peut être prélevé au moyen d'une pipette paraffinée, et transvasé dans une éprouvette, ou dans un ballon paraffinés, sans coaguler. Si au contraire ce plasma est mis en contact avec une paroi de verre nue, il coagule rapidement. Or, ce plasma peut ne contenir aucun élément figuré, si la centrifugation a été suffisamment active; par conséquent aucun générateur de fibrineferment. Si donc il coagule au contact d'une paroi nue, c'est qu'il contenait déjà du fibrineferment. On en conclut que dans la série des transformations subies par le fibrinogène, pour arriver à l'état de fibrine, il en est quelqu'une qui est produite par le contact de la liqueur avec une paroi qui se laisse mouiller par elle. Cette conclusion présente un grand intérêt en ce qu'elle montre l'importance de phénomènes purement physiques dans la coagulation du sang.

Dans une seconde partie, d'un intérêt plutôt physiologique, les auteurs montrent qu'on peut faire apparaître dans le sérum d'un animal d'espèce A une substance antagoniste du fibrineferment du sang d'un animal d'espèce B, en injectant, à plusieurs reprises, à plusieurs jours d'intervalle, à l'animal A, quelques centimètres cubes de sérum, ou de sang défibriné de l'animal B. Cette substance antagoniste ne possède d'ailleurs ce pouvoir antagoniste qu'à l'égard du fibrineferment du sang des animaux d'espèce B. — Ces faits présentent un double intérêt chimique : 1° ils établissent une nouvelle analogie entre le fibrineferment et les diastases (on sait que l'injection répétée de solutions diastasiques dans l'organisme animal fait apparaître dans le sang de l'animal injecté une anti-diastase correspondante); 2° ils établissent que les substances connues sous le nom de fibrineferment, tout en présentant une seule et même action sur les divers fibrinogènes, ne sont pas absolument identiques entre elles.

ARTHUS.

Études sur la tyrosinase; C. GESSARD (*Ann. de l'Institut Pasteur*, t. 15, p. 593). — On peut extraire des champignons (en particulier des champignons des genres *Russule* et *Lac-*

taire) au moyen de l'eau ou de la glycérine, une diastase oxydante, capable en présence de l'oxygène libre de l'air, ou de l'oxygène dissous dans l'eau, de transformer la tyrosine en une substance colorée. La liqueur, d'abord incolore, devient rose, puis rouge-jaune, rouge-acajou, et enfin rouge-grenat; plus tard, elle prend une teinte brun havane, puis noire, en même temps que la matière colorante se précipite dans la liqueur. Étudiant avec précision cette transformation, M. Gessard établit qu'il convient de séparer l'action de la diastase de l'action des sels minéraux dissous dans la liqueur. Sous l'influence de la diastase, la tyrosine est transformée, et le produit de transformation, soluble dans l'eau distillée, ou dans les solutions salines extrêmement diluées prend successivement les teintes rose, rouge-jaune, rouge-acajou et rouge-grenat, mais n'arrive jamais à la coloration noire et ne précipite jamais. Si, à cette liqueur rouge, on ajoute une solution saline sans ajouter de diastase nouvelle, la coloration devient brun havane, puis noire, et le précipité apparaît. Il ne faut pas imaginer que ces transformations nouvelles sont produites par la diastase en milieu salin, car on les obtient également, soit en faisant bouillir la liqueur rouge-grenat, soit en y plongeant une poudre insoluble, craie, carbonate de chaux, talc; dans l'un et l'autre cas, la matière colorante se précipite, laissant la liqueur transparente et incolore. Ces faits sont à rapprocher des faits analogues qu'on observe dans diverses transformations diastatiques, en particulier dans la transformation de la caséine du lait par la présure. Hammarsten d'abord, Arthus et Pagès ensuite, ont démontré, par des méthodes différentes, que, sous l'influence de la présure, la caséine du lait est dédoublée en deux substances, qui ne se précipitent ni l'une ni l'autre dans les liqueurs ne contenant pas de sels alcalino-terreux; la précipitation du caséum, qu'on observe dans le lait présuré, est la conséquence de la présence de sels calciques dissous dans la liqueur.

M. Gessard injectant sous la peau de lapins des solutions aqueuses de tyrosinase, à plusieurs reprises, a constaté que le sérum des animaux ainsi traités acquiert une remarquable propriété antagoniste vis-à-vis de la tyrosinase, qu'il contient par suite, en acceptant les usages courants, de l'antityrosinase. Ce fait est important, en ce qu'il nous montre que la tyrosinase, ferment soluble oxydant, est capable de provoquer, dans l'organisme animal, la production d'une antidiastase, comme le font les ferments solubles dédoublants et hydratants. Ainsi se trouve démontrée, au moins à ce point de vue, l'analogie des deux groupes de diastases. ARTHUS.

Composition chimique des liquides d'œdèmes; J. BAYLAC (*C. R. Soc. de biol.*, 1901, p. 519). — De l'analyse de 11 échantillons de liquides d'œdèmes, prélevés chez des malades présentant : urémie (5 cas), néphrite aiguë (1 cas), asystolie (3 cas), compression cancéreuse des veines (2 cas); l'auteur de cette note conclut que la composition moyenne de ces liquides est la suivante :

Densité 1,007 (entre 1,003 et 1,011); chlorure de sodium 6^{gr},51 p. 1000 (entre 5^{gr},40 et 7^{gr},80); phosphates 0^{gr},40 p. 1000 (entre 0^{gr},28 et 0^{gr},55). La quantité d'albumine oscille de 4^{gr},38 p. 1000 à des traces, et la quantité d'urée oscille de 3^{gr},53 à des traces.

Le point cryoscopique des liquides d'œdèmes est en moyenne — 0°,56, oscillant entre — 0°,53 et — 0°,60. ARTHUS.

BIBLIOGRAPHIE

Aperçu historique sur les ferments et fermentations normales et morbides s'étendant des temps les plus reculés à nos jours, par M. le Dr ROUSSY, maître des conférences à l'École pratique des Hautes-Études (au Collège de France), etc. Un volume in-8° de 442 pages (prix : 7 fr.).

La littérature scientifique présente une grande lacune : elle ne possède pas encore une *Histoire générale des ferments et des fermentations*.

Ce nouvel ouvrage de M. le Dr Roussy tend à combler cette lacune.

L'auteur embrasse, dans un immense *Aperçu général*, à la fois *historique* et *didactique*, toutes les perspectives de la *Biologie*, jusque dans leurs couches les plus profondes et les plus obscures, et cela, depuis les temps les plus reculés jusqu'à nos jours.

Il s'efforce de dégager de ces différentes branches les *Notions de Ferment et de Fermentation* qui y sont cachées, d'établir la succession et l'enchaînement des *Faits*, des *Idées* et des *Théories* qui s'y rapportent.

L'*Histoire de la Médecine*, de toutes ses *Doctrines* et même de la *Biologie* toute entière, est profondément fouillée.

On voit, ainsi, les *Notions de Ferment et de Fermentation* passer, de l'*État métaphysique* qu'elles présentaient pendant l'*Antiquité* et le *Moyen-Age*, à l'*État positif*, avec l'avènement et le

développement incessant, dans le cours de l'*Époque moderne*, de l'*Esprit scientifique*, des grandes *Académies*, de la *Méthode expérimentale* et du *Dogmatisme expérimental*.

Ce savant et très original ouvrage est, en somme, un *Exposé général* de l'*Histoire de la Science*, qui intéressera aussi bien les *Médecins*, les *Vétérinaires*, les *Microbiologistes*, les *Botanistes*, les *Chimistes*, les *Physiologistes*, les *Histologistes* en général, que les *Historiens de la Science*, les *Philosophes* et tous ceux qui suivent les *Progrès de la Science positive et de la Pensée*.

Les Progrès de la Science et leurs Volontaires délaissés.

Projet de réorganisation suivi de la loi du 23 juillet 1901, créant une *Caisse de Recherches scientifiques*, par **M. le Dr ROUSSY**, maître de conférences à l'École pratique des Hautes-Études (au Collège de France), etc., etc. Un volume in-8° de 194 pages. Paris (prix : 4 fr.).

De grands sacrifices ont été faits, en France, pour organiser la *Vulgarisation* des connaissances bien acquises du *Connu*, mais peu de chose a été fait encore pour organiser l'*Investigation de l'Inconnu* et la *Conquête de la Science*.

Les *Volontaires des Progrès de la Science positive et de la Pensée* sont trop souvent paralysés par le manque de ressources de tous genres. Ils sont plus ou moins *délaissés*.

De là de grandes *misères* et de grandes *injustices*.

De là, aussi, la stérilité ou la perte d'une grande partie de la *Force intellectuelle* de la France. Jamais, cependant, elle n'a eu un plus grand besoin de la féconder, surtout en présence des immenses sacrifices faits par les *Nations rivales*, l'*Amérique* et l'*Allemagne* principalement.

Il y a là un grand *Péril* dont l'auteur s'efforce d'indiquer le *Remède*, après avoir fait un grand nombre de considérations du plus haut intérêt sur l'*Origine*, la *Nature*, les *Bienfaits*, l'*Avenir*, etc., de la *Science*, sur la *Philosophie de la Science*.

Un chaleureux appel est adressé à l'*État*, à la *Société* et aux *Riches* surtout, en faveur des *Progrès de la Science* et de leurs *Volontaires*.

Les Chambres, on le sait, ont voté, tout récemment une excellente « *Loi portant création d'une Caisse de Recherches scientifiques*, investie de la personnalité civile. » (*Journal officiel* du 23 juillet 1901.)

Cette *Loi* prouve l'*opportunité* de l'ouvrage de M. Roussy, tout

en donnant un *commencement* de satisfaction aux nombreux *desiderata* qui y ont été *antérieurement formulés*. Mais, il ne faut point s'arrêter là. La situation exige beaucoup plus, ainsi que cela ressort du contenu de cet ouvrage.

En définitive, ce volume, écrit en style élevé, clair et précis, mérite d'être lu tout entier et profondément médité.

Notions sur les explosifs brisants; par L. R. AUZENAT. Un volume de 121 pages. Paris, chez H. C. Lavauzelle.

Ce livre, écrit pour les officiers destinés aux manipulations des explosifs sans avoir suivi les cours de l'École d'application de Fontainebleau, pourra élargir aussi les connaissances des chimistes proprement dits, car il en est qui, tout en ne s'occupant pas spécialement de ces questions, désirent être initiés aux principes régissant la transformation gazeuse des explosifs. Ces matières sont à l'ordre du jour et ont une importance reconnue par tout le monde. On ne saurait y rester complètement étranger.

Tout en présentant au public un ouvrage de vulgarisation, M. Auzenat n'a rien sacrifié de ce que la science exige de sérieux et même d'ardu, et pour atteindre à ce but, il ne lui a pas été nécessaire d'approfondir les sciences abordées par le sujet. Il a réussi à faire un *compendium*, un véritable *vade mecum* pour tous ceux qui veulent connaître les principaux faits se rapportant aux explosifs actuellement en usage.

Depuis la découverte, par Vieille, des poudres dites sans fumée et les travaux remarquables entrepris par MM. Mallard et Le Chatelier, pour fixer la température de détonation des explosifs destinés aux mines grisouteuses, l'étude des réactions brusques accomplies pendant l'explosion a été poussée aussi loin que possible. Les traités qu'à écrits M. Sarrau, ingénieur général des poudres et salpêtres, sont des chefs-d'œuvre du genre.

Par suite de la part capitale donnée aux mathématiques supérieures, ils ne sont accessibles qu'à une élite; M. Auzenat a pensé faire œuvre utile en présentant d'une façon presque élémentaire les principes fondamentaux de cette science toute moderne et leur utilisation dans la pratique.

La partie originale d'un ouvrage d'enseignement ne pourrait être que très limitée; il eût été d'ailleurs difficile d'étudier certains points spéciaux sans pénétrer trop avant dans le domaine des mathématiques. L'auteur s'est borné à faire connaître son avis sur les sujets pour lesquels il a une longue expérience personnelle,

ainsi que les formules trouvées par lui pour exprimer les résultats des essais industriels au bloc de plomb et au mortier.

A notre sens, ainsi présenté, ce petit livre, bien qu'écrit pour le monde militaire, peut intéresser tous ceux qui sont curieux de connaître les lois essentielles de la réaction explosive.

PH. DE CLERMONT.

Oxydation des alcools par l'action de contact; par J. A. TRILLAT, directeur du service d'analyse à l'Institut Pasteur, un vol. in-8° de 208 pages (broché, prix : 5 fr.). C. Naud, éditeur, 3, rue Racine, Paris.

L'auteur a voulu séparer parmi les produits obtenus dans l'oxydation par l'action de l'oxygène de l'air et d'une température élevée sur les composés organiques, ceux qui proviennent d'une pyrogénéation ou d'une dissociation de ceux qui résultent uniquement de l'action de contact.

La méthode repose sur l'emploi d'une spirale de platine incandescente et réalise les conditions suivantes : 1° refroidissement rapide des vapeurs ayant subi l'action de contact ; 2° surfaces de contact limitées ; 3° amorçage de la réaction et maintien de la température optima dans la spirale de platine par le passage du courant électrique.

Dans ces conditions, les alcools des séries grasse et aromatique sont oxydés : les primaires donnent l'aldéhyde correspondante, les secondaires une cétone ; les tertiaires une cétone inférieure et de l'aldéhyde formique. Parmi les produits obtenus avec la glycérine et le glyoxal, on a caractérisé l'aldéhyde formique ; l'alcool allylique a donné de l'acroléine, du glyoxal et de l'aldéhyde formique.

Pour les alcools méthylique et éthylique l'action de contact commence déjà à 200° et se trouve favorisée par la présence de l'eau : l'aldéhyde formée est toujours accompagnée de l'acétal. Le même fait se produit dans l'oxydation par le noir de platine, ce qui rend compte de la présence, constatée par l'auteur, des acétals méthyléniques, dans les produits d'origine végétale, renfermant déjà de l'alcool méthylique.

En outre, l'auteur a pu transformer partiellement la vapeur humide de formaldéhyde en alcool méthylique, rencontré dans certaines plantes, fait à rapprocher de l'hypothèse de la formation transitoire de formaldéhyde dans la synthèse des hydrates de carbone aux dépens de l'eau et de l'anhydride carbonique.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 JANVIER 1901.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

M. le Président remercie la Société de l'honneur qu'elle lui a fait en le nommant Président, il rappelle les services rendus à la Société par le Président sortant, M. Engel. Il est heureux de constater l'état prospère de la Société et prie chacun des membres d'y contribuer en amenant de nouveaux membres et en faisant de nombreuses communications.

M. DEBIERNE est proclamé lauréat de la Société (Prix Leblanc).

M. BOUGAULT est proclamé lauréat de la Société (Prix de chimie organique).

M. CHARABOT est proclamé lauréat de la Société (Prix Pillet).

MM. GUYOT et URBAIN sont proposés par le Conseil à la Société d'encouragement pour recevoir un prix et reçoivent la médaille Leblanc.

Sont nommés membres non résidents :

M. MONNIER, directeur du laboratoire cantonal de chimie agricole, 5, rue de l'Université, à Genève;

M. DURAND (Ernest), chimiste assistant au laboratoire de chimie agricole, 59, villa des Grottes, à Genève;

M. VERDIER, 57, Clovelly Mansions grays Inn Road, à Londres;

M. le professeur RICARDO DE LA ACENA BATTILLANA, 6, rue Mathurin-Regnier, à Paris;

M. SIREYGEOL, 47, rue Escudier, à Boulogne-sur-Seine.

M. POTTEVIN (Henri), directeur du service d'hygiène au Havre, présenté par MM. ÉTARD et BERTRAND;

Est proposé pour être membre résident :

M. VILA (Antony), préparateur à l'Institut Pasteur, 243, boulevard Raspail, présenté par MM. BLANC et VALEUR.

M. GUNTZ a déposé un pli cacheté à la date du 20 janvier 1902.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le tome IV des *Travaux du Congrès international de physique*;

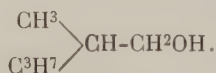
La *Revue médico-pharmaceutique*, de Pierre Apéry;

Le *Zeitschrift für farben und textil chemie*, publié sous la direction de M. Arthur Buntrock;

Le *Chemiker Zeitung*.

M. le professeur UBALDO (Antony), à propos d'un extrait du *Bulletin de l'Association des chimistes belges*, paru dans le n° 23, sur le dosage du soufre, fait remarquer qu'il a publié avec M. Lucehati, un procédé de dosage tout à fait identique, publié dans la *Gazetta chimica italiana*, t. 29, p. 181-184, et paru en extrait dans le *Bulletin de la Société chimique*, dans le numéro du 5 avril 1900, t. 24, n° 7.

M. GUERBET, chauffant en tubes scellés l'alcool propylique normal avec son dérivé sodé, a obtenu un alcool de formule $C^6H^{14}O$ que ses propriétés identifient avec le méthylpropylcarbinecarbinol

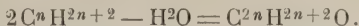


Dans les mêmes conditions, l'alcool butylique normal $C^4H^{10}O$ lui a fourni un alcool nouveau, l'alcool dibutylique $C^8H^{18}O$, liquide incolore, huileux, bouillant à 181° à la pression de 756 mm., de densité 0,8483 à 0°.

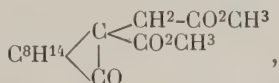
M. Guerbet a montré antérieurement que, dans les mêmes circonstances, la condensation de l'alcool éthylique donne l'alcool butylique normal, celle de l'alcool isoamylique donne l'alcool diamylique, celle enfin de l'alcool cœnanthylique donne l'alcool dicœnanthylique.

Il a conclut que la réaction est générale; elle revient à l'élimi-

nation d'une molécule d'eau entre 2 molécules d'alcool avec formation d'un alcool deux fois plus condensé :

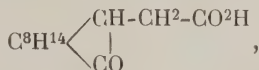


M. A. HALLER expose ses essais en vue de la préparation d'homologues supérieurs de l'acide homocamphorique, dans le but d'obtenir avec ces corps de nouvelles cétones bicycliques. Ses premiers essais ont porté sur la préparation d'un éther à la fois camphocarbonique et camphoacétique. Cet éther prend naissance quand on fait agir de l'éther méthyliodacétique sur l'éther camphocarbonique sodé. Il a pour formule



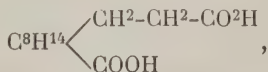
et constitue une huile épaisse qui distille entre 190-200° sous 15 mm.

Quand on chauffe cette huile avec de l'éthylate de soude à 200-220°, dans le but de provoquer la rupture d'un des noyaux, on n'obtient qu'un acide visqueux incristallisable. Saponifié, au contraire, avec de la potasse alcoolique, on réussit à isoler un corps cristallisé, fondant à 175° et qui n'est autre chose que de l'acide camphoacétique



homologue supérieur de l'acide camphocarbonique.

L'auteur se propose de préparer le composé



homologue supérieur de l'acide homocamphorique, en saponifiant par la potasse l'éther cyanocamphoacétique qui doit se former dans le traitement du camphre cyanosodé par l'éther iodacétique.

M. MOISSAN a étudié les hydrures de sodium et de potassium, et décrit leurs propriétés et leurs réactions.

M. GUICHARD examinant les différents oxydes bleus de molybdène indiqués dans des publications récentes, pense que tous ces oxydes qui ne présentent pas de propriétés différentes de celles qu'il a indiquées sont identiques avec l'oxyde bleu publié.

M. TARDY, étonné que MM. Gildemeister et Hoffmann dans leur livre sur « les huiles essentielles » mettent en doute l'existence et la formule de la cétone anisique découverte par M. Bouchardat et lui dans l'essence d'anis, et qu'il retrouva dans l'essence de fenouil, expose et maintient les faits suivants :

1° Il existe dans les essences d'anis et de fenouil un corps combinable au bisulfite, bouillant à 263°, de formule $C^{10}H^{12}O^2$;

2° L'oxydation par le permanganate donne de l'acide anisique et de l'acide acétique. C'est donc une cétone ;

3° Cette réaction d'oxydation, et le fait de se combiner au bisulfite lui font assigner la formule $H^3CO-C^6H^4-CH^2-CO-CH^3$.

On n'a pas pu l'identifier avec l'éthylanisylcétone de Wallach.

Cette formule a été indiquée depuis par MM. Béhal et Tiffeneau pour une cétone obtenue en oxydant par l'iode et HgO le parapsudopropenylanisol dont ils avaient fait la synthèse.

Leur cétone bout à 263° et se combine au bisulfite. Son oxime fond à 72°. M. Tardy a fait l'oxime de son produit et observé le même point de fusion : 72°.

Il y a donc identité et la synthèse postérieure à la découverte du produit naturel confirme l'existence et la formule de la cétone anisique.

M. SIMON entretient la Société de la suite de ses recherches sur l'acide pyruvique.

M. BÉHAL présente une note de M. Guntz, *sur un appareil de chauffage électrique*;

Une note de M. Aloy, *sur l'action de l'oxyde de bismuth sur diverses solutions métalliques*;

Une note de M. Mailhe, *sur l'action des hydrates de cuivre sur les dissolutions aqueuses des sels métalliques*;

Une note de M. Henri Lasne, *sur le phosphate ammoniacocalcique*;

Une note de M. Emm. Pozzi Escot, intitulée : *propriétés catalytiques des hydrogénases, identification de la catalase de M. Lœw et du philothion de M. de Rey Pailhade*;

Et deux notes de M. Favrel, *sur quelques hydrazones*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 20. — Sur la pluralité des oxydes bleus de molybdène (1);
par M. G. BAILHACHE, préparateur chef à la station agronomique de Seine-et-Oise.

C'est avec la plus grande facilité que l'on peut obtenir de l'oxyde bleu de molybdène, en partant du composé $\text{Mo}^2\text{O}^3, 2\text{SO}^3$ que j'ai décrit dans une note précédente (2).

Il suffit, en effet, d'exposer à l'action de l'air une solution suffisamment concentrée de ce sulfate, pour voir sa nuance passer du brun au vert, puis au bleu de plus en plus pur. Il se dépose en même temps au fond du vase, une matière bleue, en conglomérats présentant souvent l'aspect de cubes très réguliers, quoique non cristallins. Mais la composition de ce corps varie avec les circonstances qui président à sa production, selon le temps plus ou moins long d'exposition à l'air, selon aussi la nature de la solution saline qui a été employée pour son lavage, et qu'il est difficile d'enlever complètement, car il se dissout dans l'eau avec la plus grande facilité, à mesure que l'on élimine le sel dont il était imprégné.

La solution bleue, traitée par le chlorure d'ammonium, laisse également précipiter un oxyde bleu, mais sa purification présente les mêmes difficultés que dans le premier cas.

Devant la composition variable de tous les corps que l'on peut obtenir ainsi, la question se pose de savoir : si l'oxyde bleu ne constitue qu'un composé unique, ou si, au contraire, on peut préparer plusieurs oxydes de molybdène, présentant ce caractère commun d'être bleus, mais différant les uns des autres par leur constitution. C'est le problème que je me suis efforcé de résoudre dans le présent travail.

Je suis parti de cette hypothèse que le composé $\text{Mo}^2\text{O}^3, 2\text{SO}^3$, au lieu de contenir de l'anhydride sulfurique, comme je l'avais d'abord pensé, pourrait fort bien être le sulfate d'un radical composé Mo^2O^3 , et que sa formule, dans ce cas, devenant $\text{Mo}^2\text{O}^3, 2\text{SO}^4$, il me serait peut-être possible, par une double décomposition avec

(1) *Comptes rendus*, t. 133, décembre 1901.

(2) *Ibid.*, t. 132, février 1901.

un molybdate, d'éliminer l'acide sulfurique et de le remplacer par deux molécules d'acide molybdique.

Je préparai donc le molybdate de baryum BaMoO_4 , avec le plus de soin possible, et je le fis réagir sur le sulfate $\text{Mo}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_4$ récemment préparé, et séché sous la machine pneumatique, dans les proportions voulues par la réaction suivante :



Pour réussir cette expérience, il ne faut pas dissoudre préalablement le sulfate, mais mélanger dans un ballon à moitié plein d'eau distillée, les deux sels broyés séparément au mortier.

On chauffe le mélange au bain-marie, dans un courant d'acide carbonique ou d'hydrogène, qui a le double but d'empêcher l'accès de l'air et de brasser le mélange.

On voit le liquide se colorer peu à peu en bleu avec une intensité croissante ; au bout de trois à quatre heures, la réaction est complètement terminée, ce dont on s'assure en constatant par les réactifs qu'il ne reste en solution ni baryte ni acide sulfurique. La liqueur est filtrée et évaporée à sec dans le vide. L'oxyde se présente sous l'aspect d'un vernis d'un bleu noir, qui se détache des parois du vase en fragments irréguliers.

L'analyse en est facile ; il suffit en effet, d'en oxyder un poids déterminé, préalablement dissous dans l'eau, par l'acide azotique et de l'évaporer à l'étuve : le résidu, par une légère calcination, donne de l'anhydride molybdique bien pur.

Pour doser l'oxygène qu'il contient, on en transforme un gramme en acide molybdique, par oxydation à l'aide d'une solution de bichromate de potasse titrée, acidulée par de l'acide sulfurique. L'excès de bichromate employé est évalué avec la même solution de sulfate ferreux qui a servi à déterminer son titre. La quantité de bichromate réduit permet de calculer l'oxygène absorbé pour la transformation du molybdène total en acide molybdique, et par suite l'oxygène contenu dans l'oxyde bleu analysé. L'eau a été obtenue par différence. L'analyse conduit pour ce corps à la formule :

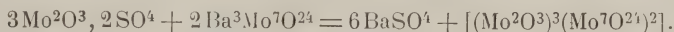


Voici en effet les chiffres obtenus :

	Trouvé.	Calculé.
Molybdène	57.42	57.485
Oxygène.....	26.47	26.347
Eau	16.10	16.167
	99.99	99.999

Cette première expérience me parut justifier l'hypothèse du radical Mo^2O^3 ; elle permettait d'espérer l'obtention d'oxydes bleus plus riches en acide molybdique; c'est ce que je tentai de réaliser immédiatement.

Je préparai cette fois le molybdate de baryum ordinaire $\text{Ba}^3\text{Mo}^7\text{O}^{24}$, et je le fis réagir sur le sulfate $\text{Mo}^2\text{O}^3, 2\text{SO}^4$, dans les mêmes conditions que la première fois, et dans les proportions voulues par la réaction suivante :



La liqueur bleue obtenue et desséchée dans le vide donne un oxyde bleu en écailles, dont l'aspect est absolument le même que celui du premier oxyde. Il répond exactement au composé résultant de la double décomposition précédente. Sa formule est, en effet :



	Trouvé.	Calculé.
Molybdène	60.922	60.836
Oxygène	28.893	28.897
Eau	10.184	10.266
	99.999	99.999

Ces deux composés, quoique différant par leur constitution, présentent absolument les mêmes caractères, et il est impossible de les distinguer par une réaction qui leur soit propre. L'intensité de leur pouvoir colorant m'a paru de même valeur.

Ils sont également solubles dans l'eau, et présentent toutes les propriétés que M. Guichard a décrites dans son travail sur l'oxyde bleu dérivé du bioxyde de molybdène (1); je ne vois donc pas la nécessité de les énumérer. La seule réaction caractéristique de ces deux nouveaux oxydes bleus, c'est l'action des alcalis qui précipitent un oxyde de couleur chamois pâle tout différent du bioxyde de molybdène; je me réserve d'étudier ultérieurement ce composé (2).

Il est probable qu'il est possible d'obtenir encore d'autres oxydes bleus de molybdène, en faisant réagir successivement sur le sulfate $\text{Mo}^2\text{O}^3, 2\text{SO}^4$, chacun des sels de la série des molybdates de

(1) *Comptes rendus*, t. 131, p. 389 et 419.

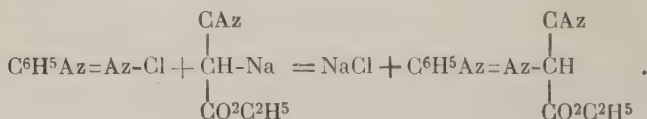
(2) J'espère que les expériences que je poursuis apporteront de nouveaux faits à l'appui de la constitution de ces deux oxydes bleus. — Les tableaux des analyses ont été supprimés dans ma note à l'Académie des sciences, pour satisfaire aux exigences de composition des comptes-rendus.

baryum ; mais il me suffit d'avoir, dans cette note, établi, je crois, d'une façon certaine, que, en dehors de l'oxyde bleu dérivé du bioxyde de molybdène trouvé par M. Guichard, il existe toute une série d'oxydes bleus constitués comme les molybdates, et n'en différant que par le remplacement du métal par un radical composé tétratomique Mo^2O^3 , auquel je propose de donner le nom de molybdyle.

N° 21. — Action des éthers cyanacétiques et de leurs dérivés de substitution sur les chlorures diazoïques et tétrazoïques ; par M. G. FAVREL.

Les premiers travaux relatifs à l'action des chlorures diazoïques sur les éthers cyanacétiques sont dus à M. Haller (1).

Dans une communication à l'Académie des sciences, l'auteur annonce qu'en faisant réagir les cyanacétates de méthyle et d'éthyle sodés sur les chlorures de diazobenzène, de diazopara-toluène, il a obtenu des corps dont la production peut s'expliquer par l'équation suivante :



M. Haller fait remarquer que ces produits se dissolvent dans les solutions alcalines de potasse, de soude, de carbonates des mêmes bases et que cette propriété les rapproche des composés azoïques.

Peu de temps après, Krukeberg publiait de son côté le résultat des travaux qu'il avait entrepris sur le même sujet.

Dans son mémoire, Krukeberg (2) annonce que les corps décrits par M. Haller et par lui-même existent sous deux modifications isomériques, qu'il désigne par α et β .

L'éther α s'obtient en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique à la solution alcaline de l'éther.

Le deuxième isomère β s'obtient en traitant la dissolution alcaline de l'éther par un courant de gaz carbonique.

L'auteur montre encore qu'on obtient l'éther β en chauffant le corps α à une température de 130° , ou bien en saturant incomplètement la dissolution alcaline de ces éthers par de l'acide acétique

(1) HALLER, *Comptes rendus*, 1838, t. 106, p. 1171.

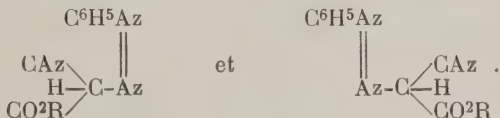
(2) *Journ. f. prakt. Ch.*, 1893, t. 47, p. 591.

en présence d'acétate de soude. Il faut de plus remarquer que les deux isomères diffèrent par la solubilité dans un même dissolvant, par la forme cristalline, mais qu'aucun d'eux n'est doué du pouvoir rotatoire.

Dans une nouvelle note, MM. Haller et Brancovici (1) font voir que les observations de Krukeberg confirment leurs propres résultats. Ils ont, en effet, constaté qu'en faisant subir aux éthers α des cristallisations répétées dans l'alcool, à froid ou à chaud, on peut obtenir des produits à point de fusion variable avec le nombre des cristallisations et présentant toujours la composition centésimale du produit primitif. On finit alors par accumuler par un nombre suffisant de cristallisations l'éther β dans l'alcool et arriver même à une transformation totale.

Les auteurs regardent les variétés α et β comme des isomères stéréochimiques.

Si on les envisage comme des azoïques, les éthers auront pour formules :



Si on les considère comme des hydrazones, les formules de constitution de ces éthers seront :



Krukeberg se range à cette dernière opinion et désigne tous les corps qu'il décrit sous le nom d'hydrazones, d'accord en cela avec MM. Victor Meyer, Pechman, Bamberger et Welwright qui pensent

que les dérivés azoïques de la forme $\text{RAz}=\text{Az}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{R} \\ \text{H} \\ \diagdown \text{R} \end{array}$ n'existent pas et qu'on doit les considérer comme subissant une transposition moléculaire qui les fait passer à l'état d'hydrazones.

MM. Haller et Brancovici ont essayé de décider entre les deux formules de la manière suivante :

1° En faisant agir, dans différentes conditions, la nitrosométhylaniline sur l'éther cyanacétique ou sur son dérivé sodé, dans le but d'obtenir la méthylhydrazone de l'éther cyanoxalique, corps

(1) HALLER et BRANCOVICI, *Comptes rendus*, 1893, t. **116**, p. 714.

qui aurait dû être identique avec celui décrit par M. Haller, sous le nom de méthylbenzène azocyanacétate d'éthyle;

2° En faisant réagir l'acide cyanhydrique sur le benzène-azocyanacétate d'éthyle, dans le but d'obtenir une combinaison de ces deux corps, réaction présentée par les hydrazones.

Ces deux essais ayant été infructueux, la question relative à la constitution de ces éthers n'était pas élucidée.

Depuis, d'autres travaux ont été effectués sur le même sujet par Uhlmann (1), ils ont trait à l'action des chlorures diazoïques nitrés sur l'éther cyanacétique. Comme les auteurs précédents, Uhlmann trouva deux isomères pour chacun des corps obtenus et tenta d'éclaircir leur constitution en faisant agir l'acide chlorhydrique étendu d'eau, à la température de 120 à 130°, sur le dérivé éthylé du métanitrobenzène-azocyanacétate d'éthyle. Il obtint, de cette façon, des cristaux présentant un point de fusion très voisin de celui de l'éthylmétanitroaniline.

Il en conclut que dans l'éthylmétanitrobenzène-azocyanacétate d'éthyle, le groupe éthyle est fixé à l'azote et que par suite ce corps est une hydrazone. L'auteur n'ayant pas analysé les cristaux obtenus, cette conclusion ne peut être acceptée sans réserves.

Plus tard, Marquart (2) a étudié l'action de l'éther cyanacétique sur quelques autres chlorures diazoïques, tels que ceux correspondant aux anilines bromées, aux acides amidobenzoïques ortho, méta et para, aux amidophénols, ortho, méta et para, etc.

Enfin, sur les conseils de M. Haller, j'ai repris l'étude de cette question et montré (3) que les cyanacétates de propyle, d'isobutyle et d'isoamyle réagissaient sur les chlorures diazoïques comme leurs homologues inférieurs.

Plus récemment, Weisbach (4) a repris l'étude du benzène-azocyanacétate d'éthyle et de son dérivé acétylé.

L'auteur signale l'existence d'un troisième isomère du benzène-azocyanacétate d'éthyle, et le considère comme étant un azoïque mixte. Le point de fusion : 84, du corps signalé par Weisbach est si rapproché de celui du benzène-azocyanacétate d'éthyle β , que son existence ne paraît pas démontrée d'une façon certaine.

Tel était l'état de la question au moment où j'ai commencé l'étude de l'action des chlorures tétrazoïques sur les éthers cyanacétiques. Dans une première note, j'ai montré (5) que cette action

(1) UHLMANN, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1895, t. 51, p. 217.

(2) MARQUART, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1895, t. 52, p. 160.

(3) FAVREL, *Comptes rendus*, 1896, t. 122, p. 844.

(4) WEISBACH, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1898, t. 57, p. 206.

(5) FAVREL, *Comptes rendus*, 1898, t. 127, p. 116.

engendrait des corps ayant sensiblement les mêmes propriétés que les produits étudiés par les auteurs précédemment cités.

Ils sont en effet solubles dans les solutions aqueuses de soude, de potasse, mais je n'ai pu isoler deux isomères que dans le cas du ditolyldihydrazone-cyanacétate d'éthyle. Ces corps sont susceptibles de fournir des dérivés disodés.

Deux ans après, W. Lax, (1), dans un travail étendu, a étudié de nouveau les corps résultant de l'action des chlorures tétrazoïques sur l'éther cyanacétique et a décrit :

Le diphényldihydrazone-cyanacétate d'éthyle;

Le ditolyldihydrazone-cyanacétate d'éthyle;

Le dianisylididrazone-cyanacétate d'éthyle.

L'auteur indique pour chacun de ces corps une modification α et une modification β .

En comparant mes résultats à ceux obtenus plus tard par W. Lax, on voit que les corps que j'ai décrits dans ma première note sur ce sujet sont les éthers β de W. Lax. Il convient cependant d'ajouter que pour le ditolyldihydrazone-cyanacétate d'éthyle j'ai signalé la forme α (2).

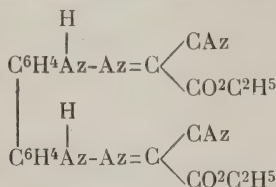
Presque en même temps que paraissait ce mémoire je venais d'obtenir les formes instables ou éthers α de W. Lax, par une voie bien différente et consistant à faire agir le chlorure de benzoyle ou l'anhydride acétique à froid sur la solution des dérivés disodés.

Enfin, pour être complet, il convient d'ajouter que W. Lax n'a pu obtenir de dérivés de substitution des dihydrazones qu'il a décrites et qu'il mentionne l'existence d'un dérivé tétrasodé, résultant de la saponification du diphényldihydrazone-cyanacétate d'éthyle.

ACTION DES ÉTHERS CYANACÉTIQUES SUR LES CHLORURES TÉTRAZOÏQUES

Diphényldihydrazone-cyanacétate d'éthyle

(Diphényldihydrazone-2-propane nitrile-1-oate d'éthyle-3)



9^{gr},20 de benzidine sont dissous dans un mélange de 25 cc.

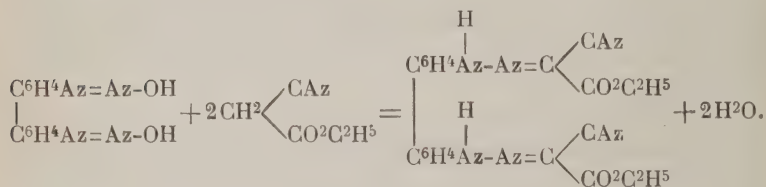
(1) W. LAX, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1901, t. 63, p. 1.

(2) FAVREL, *Bull. Soc. chim.*, 1898, p. 438.

d'acide chlorhydrique et 500 cc. d'eau distillée. Après dissolution, le liquide est additionné de glace puis, peu à peu, de 100 cc. de solution normale de nitrite de soude. Dans la solution de chlorure de tétrazodiphényle obtenue on verse alors 11^{gr},3 de cyanacétate d'éthyle et ensuite de la soude étendue. L'addition de cette dernière provoque d'abord la formation d'un précipité jaune clair, qu'un excès d'alcali redissout en produisant un liquide rouge foncé. On ajoute alors un excès d'acide chlorhydrique dilué.

Le précipité jaune obtenu, lavé et séché, se présente comme une poudre jaune insoluble dans tous les dissolvants usuels, soluble seulement dans le nitrobenzène ou l'aniline bouillants qui, par refroidissement, laissent déposer des cristaux rougeâtres, fondant à 204-206° et ayant la composition du diphényldihydrazone-cyanacétate d'éthyle.

L'équation suivante permet d'expliquer sa formation :



Récemment préparé, ce corps se dissout facilement dans les solutions aqueuses de soude, mais après dessiccation il ne s'y dissout plus que très incomplètement.

Les dissolutions aqueuses de carbonate de soude le dissolvent à chaud, mais l'abandonnent par refroidissement à l'état amorphe.

En faisant passer un courant d'acide carbonique dans la solution alcaline de l'éther, on obtient un précipité jaune qui, après dessiccation, fond à 204-206°.

Ce résultat m'avait fait penser qu'en raison de l'élévation du point de fusion, la modification instable que l'on pouvait espérer ainsi obtenir se transformait en la modification stable, et qu'il ne serait possible de l'observer qu'à la condition de trouver un dissolvant à point d'ébullition peu élevé.

Ether α. — Cependant, W. Lax a décrit un deuxième isomère, qu'il obtient en précipitant la solution du dérivé disodé par la quantité strictement équivalente d'acide chlorhydrique. On remarquera que cet auteur ne s'est pas astreint à obtenir cette modification à l'état cristallisé, et que c'est précisément ce fait qui lui a permis de l'isoler. Dans son mémoire, l'auteur annonce, en effet,

qu'une seule cristallisation transforme l'isomère ainsi obtenu dans la modification stable fondant à 204-206°.

Peu de temps avant la publication du mémoire de W. Lax, j'ai trouvé, de mon côté, ce deuxième isomère en cherchant à préparer un dérivé benzoylé de l'éther précédemment décrit.

5 gr. de dérivé disodé sont dissous dans l'alcool étendu, puis additionnés peu à peu de chlorure de benzoyle dissous dans l'éther. Il se produit immédiatement un précipité qui n'est pas constitué par le dérivé benzoylé cherché, mais bien par l'éther α et fondant comme lui à 234°.

Il se dissout dans le benzène, qui abandonne, par refroidissement et évaporation, une poudre jaune non cristallisée et dont le point de fusion varie de 204 à 234°, suivant le nombre des cristallisations.

On peut l'obtenir cristallisé, en dissolvant l'éther β dans le chlorure de benzoyle à chaud. Par refroidissement, la solution laisse déposer des petits cristaux microscopiques jaunes fondant à 234°, qui constituent l'éther α pur.

En résumé, la solution du dérivé sodé, précipitée par l'acide chlorhydrique, fournit la modification instable ou éther α , fondant à 234°.

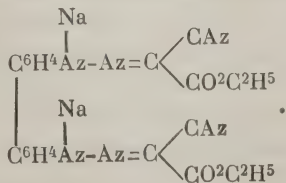
La solution du dérivé sodé, saturée d'acide carbonique, donne l'éther β ou modification stable (F. 204-206°), qui s'obtient toujours par cristallisation de l'un ou l'autre isomère dans des liquides à point d'ébullition élevé.

On remarquera que les modifications stables et instables prennent naissance dans les mêmes conditions que celles signalées par les auteurs pour les corps obtenus par l'action des chlorures diazoïques sur l'éther cyanacétique.

Analyse de l'éther β . — Trouvé : C, 61.31 et 61.25 ; H, 4.62 et 5.07 ; Az, 19.36 et 19.28 — calculé pour $C^{22}H^{20}Az^6O^4$: C, 61.11 ; H, 4.62 ; Az, 19.44.

Diphényldihydrazone-sodé-cyanacétate d'éthyle

(Diphényldihydrazone-sodé-2-propane nitrile-1-oate d'éthyle-3)



8^{er}, 64 de diphényldihydrazone-cyanacétate d'éthyle, préalable-

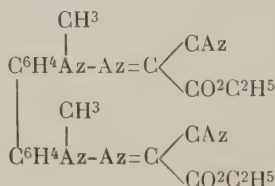
ment réduit en poudre fine, sont introduits dans une solution de 0,92 de sodium dans 150 cc. d'alcool absolu. Après agitation de quelques minutes, il reste au fond du vase une poudre rouge jaunâtre qui est lavée à l'alcool absolu et constitue le dérivé disodé.

Il se dissout dans l'alcool étendu d'un tiers de son volume d'eau et dans l'acétone, qui l'abandonnent par évaporation, sous forme de petits cristaux rougeâtres.

Les solutions hydro-alcooliques, additionnées de sels métalliques, fournissent des précipités insolubles dans l'eau qui constituent les dérivés correspondants. Le sel d'argent se présente après dessiccation, comme une poudre brune amorphe.

Analyse. — 0^{gr},9346 de substance ont donné 0^{gr},2767 SO⁴Na². Ce qui correspond à Na, 9.58 — calculé pour C²²H¹⁸Az⁶O⁴Na² : Na, 9.66.

Diphényldiméthylhydrazone-cyanacétate d'éthyle
(Diphényldiméthylhydrazone-2-propane nitrile-1-oate d'éthyle-3)



Le diphényldihydrazone-cyanacétate d'éthyle donnant avec le sodium un dérivé sodé, il paraissait possible d'obtenir un produit de substitution diméthylé, en faisant agir l'iodure de méthyle sur le dérivé métallique.

En chauffant le mélange des deux substances avec de l'alcool absolu ou d'autres liquides indifférents, à la température du bain-marie, on observe que la réaction ne se produit pas.

En opérant en tube scellé à 120-130°, on trouve à l'ouverture du tube un résidu visqueux indiquant une décomposition profonde, mais d'où on ne peut retirer le dérivé diméthylé.

On arrive à de bien meilleurs résultats en faisant agir l'iodure de méthyle sur le dérivé argentique du diphényldihydrazone-cyanacétate d'éthyle, en suspension dans le benzène. Le mélange, porté à l'ébullition pendant une heure, donne un résidu insoluble dans le benzène. Ce dernier, épuisé par le chloroforme, fournit un liquide qui, abandonné à l'évaporation, donne des petits cristaux

qu'il est nécessaire de purifier par plusieurs cristallisations. On finit par obtenir ainsi des lamelles jaunes fondant à 210-212°, qui constituent le diphényldiméthylhydrazone-cyanacétate d'éthyle.

Analyse. — Trouvé : C, 62.43 et 62.21 ; H, 5.35 et 5.40 ; Az, 18.04 et 18.13 — calculé pour $C^{24}H^{24}Az^6O^4$: C, 62.60 ; H, 5.21 ; Az, 18.26.

Si le corps qui vient d'être décrit est bien une hydrazone, les groupes CH^3 doivent être fixés aux atomes d'azote et la démonstration de ce fait présenterait un intérêt très grand au point de vue de la constitution du produit précédent.

On pouvait espérer y arriver, en cherchant la diméthylbenzidine symétrique dans les produits de décomposition du dérivé diméthylé, soit au moyen des réducteurs, soit au moyen des hydratants.

Les premiers (hydrogène naissant, sulfure d'ammonium, gaz sulfureux, protochlorure d'étain), en solution acide ou alcaline, ne donnent aucun résultat et laissent le corps inaltéré.

Les seconds (bases alcalines, acides minéraux) agissent différemment, suivant qu'il s'agit d'une base ou d'un acide.

Le dérivé méthylé, chauffé pendant longtemps avec une solution aqueuse de soude à 20 0/0, n'a fourni ni benzidine, ni diméthylbenzidine symétrique.

2^{gr},50 de dérivé diméthylé, additionnés de 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au 1/3, ont été chauffés pendant six heures à la température de 210-220°. En ouvrant le tube avec précaution, après refroidissement, on peut en retirer un liquide coloré qui précipite par addition d'un excès d'ammoniaque. Le précipité lavé est redissous dans l'acide chlorhydrique, reprécipité par l'ammoniaque et purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Il fond à 118° et a une composition qui se rapproche de celle de la diméthylbenzidine symétrique.

Analyse. — Trouvé : C, 78.96 et 79.02 ; H, 7.45 et 7.38 ; Az, 13.38 et 13.55 — calculé pour $C^{14}H^{16}Az^2$: C, 79.24 ; H, 7.54 ; Az, 13.20.

Le point de fusion, très éloigné de celui de la diméthylbenzidine symétrique et beaucoup moins de celui de l'orthotolidine, semblerait indiquer que la base obtenue est plutôt constituée par la dernière que par la première. M. Nœlting a bien voulu m'indiquer un moyen qui m'a permis de caractériser la base obtenue.

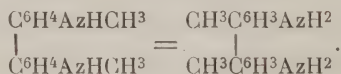
On sait que les aldéhydes ont la propriété de former des combinaisons définies avec la benzidine et la tolidine.

En particulier, la paranitrobenzaldéhyde fournit avec la benzi-

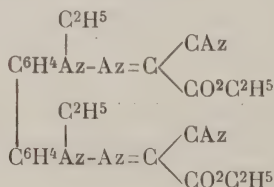
dine une combinaison fondant à 196-198°, tandis que la combinaison de paranitrobenzaldéhyde et de tolidine fond à 236-238°.

En chauffant la base obtenue avec de la paranitrobenzaldéhyde en solution alcoolique, j'ai obtenu un corps fondant à 230-232°, ce qui semble indiquer que le corps résultant de l'hydratation du dérivé diméthylé est bien de la tolidine ortho.

Ce résultat peut s'expliquer en remarquant que la diméthylbenzidine symétrique produite par l'action de l'acide chlorhydrique à haute température sur le diphényldiméthylhydrazone-cyanacétate d'éthyle a pu subir une transposition moléculaire amenant les groupes CH^3 dans les noyaux benzéniques :



Diphényldiéthylhydrazone-cyanacétate d'éthyle
(Diphényldiéthylhydrazone-2-propane nitrile-1-oate d'éthyle-3)



La préparation de ce dérivé, comme de tous les autres, a été tentée sans succès par l'action de l'iodure d'éthyle sur le diphényldihydrazone-sodé-cyanacétate d'éthyle.

On l'obtient avec de mauvais rendements, en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur le dérivé diargentique maintenu en suspension dans l'alcool absolu. La durée de l'ébullition doit être réduite à une demi heure.

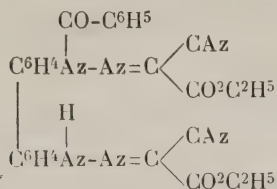
La solution alcoolique, évaporée à sec, laisse un résidu qui est repris par le benzène. Par évaporation de cette dernière, on obtient un précipité cristallin très impur. Après plusieurs cristallisations dans le même dissolvant, on obtient des petits cristaux jaunes fondant à 144-145°.

Les rendements atteignent au plus 10 0/0.

Analyse. — Trouvé : C, 64.08 et 63.98; H, 5.89 et 5.81; Az, 17.24 et 17.38 — calculé pour $\text{C}^{26}\text{H}^{28}\text{Az}^6\text{O}^4$: C, 63.93; H, 5.73, Az, 17.21.

Diphényldihydrazone-monobenzoylé-cyanacétate d'éthyle

(Diphényldihydrazone-monobenzoylé-2-propane nitrile-1-oate d'éthyle-3)



Ce corps ne peut être obtenu par l'action du chlorure de benzoyle sur le dérivé sodé. Cette observation concorde avec celle de W. Lax, qui n'a pu préparer aucun dérivé de substitution du diphényldihydrazone-cyanacétate d'éthyle.

Au contraire, si on porte à l'ébullition pendant quelques minutes un mélange de 60 gr. de xylène et de chlorure de benzoyle, tenant en suspension 5 gr. de dérivé diargentique, on obtient un liquide qui, par refroidissement, abandonne des cristaux microscopiques jaunes ayant la composition d'un dérivé monobenzoylé.

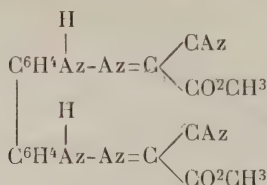
Ce résultat anormal tendrait à faire croire que ce corps est constitué par un mélange de dérivé dibenzoylé et de diphényldihydrazone-cyanacétate d'éthyle. Cependant, si on le lave avec une dissolution alcoolique de soude à 10 0/0 étendue de la moitié de son volume d'eau, on constate que le corps présente après cette opération la même composition qu'avant et que le point de fusion, 198-200°, n'a pas changé.

En faisant bouillir quelques minutes le corps avec une solution aqueuse de soude, on obtient une solution rouge renfermant du benzoate de soude et du diphényldihydrazone-cyanacétate d'éthyle.

Cette solution alcaline, additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique et agitée après filtration avec de la benzine, donne une solution qui abandonne par évaporation des cristaux d'acide benzoïque caractérisés par leur point de fusion 119-120°.

Analyse. — Trouvé : C, 65.05 et 64.75; H, 4.56 et 4.61; Az, 15.54 et 15.58 — calculé pour $\text{C}^{29}\text{H}^{24}\text{Az}^6\text{O}^3$: C, 64.92; H, 4.47; Az, 15.67.

Diphényldihydrazone-cyanacétate de méthyle
(Diphényldihydrazone-2-propane nitrile-1-oate de méthyle-3)



Éther α. — La préparation de ce corps s'effectue exactement comme celle du diphényldihydrazone-cyanacétate d'éthyle, en remplaçant simplement 11.3 d'éther cyanacétique par 9.9 de cyanacétate de méthyle. On arrive à de meilleurs rendements encore en effectuant la réaction en solution acétique.

Il se dépose un précipité jaune qui, après lavage et dessiccation, est insoluble dans tous les dissolvants usuels, et ne se dissout que difficilement dans l'aniline ou le nitrobenzène bouillants. Par refroidissement de ces solutions, on obtient une poudre d'apparence amorphe, mais qui, examinée au microscope, est reconnue comme constituée par une infinité de petites aiguilles groupées en boule.

Ici encore il y a deux isomères. Celui obtenu comme il vient d'être dit et résultant de la précipitation des solutions alcalines de l'éther par l'acide chlorhydrique, fond à 270° avant comme après cristallisation.

En suivant la nomenclature adoptée, il doit porter le nom d'éther α.

Éther β. — Le deuxième isomère a été obtenu d'abord en faisant réagir l'anhydride acétique sur une solution alcoolique du dérivé sodé. Le précipité ainsi obtenu est constitué par un mélange d'éther β et de dérivé acétylé. En traitant ce mélange par la pyridine froide on enlève la plus grande partie de l'éther qui, par évaporation du dissolvant, reste sous forme de petits cristaux microscopiques jaunes, fondant à 228-230°. On l'obtient encore plus commodément en précipitant la solution aqueuse du dérivé sodé par l'acide carbonique.

Dissous dans le nitrobenzène bouillant, l'éther β se transforme dans l'isomère α fondant à 270°.

Ainsi, contrairement à ce qui a lieu pour les diphényldihydrazone-cyanacétates d'éthyle isomères, le diphényldihydrazone-

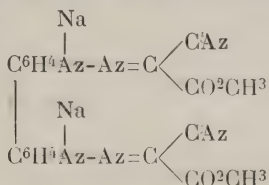
cyanacétate de méthyle α est stable, tandis que la combinaison β est instable.

Analyse de l'éther α . — Trouvé : C, 59.48 et 59.52; H, 3.98 et 4.13; Az, 20.54 et 20.64 — calculé pour $C^{20}H^{16}Az^6O^4$: C, 59.40; H, 3.96; Az, 20.79.

Analyse de l'éther β . — Trouvé : C, 59.34 et 59.27; H, 4.16 et 4.05; Az, 20.93 — calculé pour $C^{20}H^{16}Az^6O^4$: C, 59.40; H, 3.96; Az, 20.79.

Diphényldihydrazone-sodé-cyanacétate de méthyle

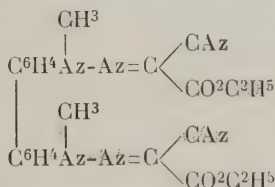
(Diphényldihydrazone-sodé-2-propane nitrile-1-oate de méthyle-3)



0^{gr},92 de sodium sont dissous dans 200 cc. d'alcool méthylique pur et additionnés ensuite de 8^{gr},08 de diphényldihydrazone cyanacétate de méthyle en poudre fine. La dissolution rouge obtenue, évaporée dans le vide, abandonne des petits cristaux aiguillés jaunâtres, qui constituent le dérivé sodé, surtout remarquable par sa facile solubilité dans l'alcool méthylique, l'eau, l'acétone et la pyridine.

Diphényldiméthylhydrazone-cyanacétate de méthyle

(Diphényldiméthylhydrazone-2-propane nitrile-1-oate de méthyle-3)



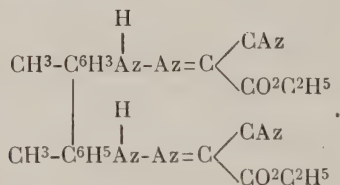
Le diphényldihydrazone-sodé-cyanacétate de méthyle étant soluble dans l'alcool méthylique, devait se prêter facilement à l'action des iodures alcooliques. On constate, en effet, qu'en portant à l'ébullition une solution de 5 gr. de dérivé sodé dans 100 gr. d'alcool méthylique additionné de la proportion équimoléculaire d'iodure de méthyle, il se produit au bout de quelques heures un précipité, en même temps que la solution se décolore graduelle-

ment. Le précipité obtenu contient du diphényldihydrazone-cyanacétate de méthyle, que l'on sépare par lavage au moyen d'une solution étendue de soude. Il reste finalement une poudre jaune qui, après dessiccation, ne se dissout que dans le nitrobenzène ou l'aniline bouillantes, qui l'abandonnent par refroidissement sous forme de cristaux microscopiques fondant à 276-277°

Analyse. — Trouvé : C, 61.26 et 61.18; H, 4.77 et 4.82; Az, 19.50 et 19.39 — calculé pour $C^{22}H^{20}Az^6O^4$: C, 61.11; H, 4.63; Az, 19.44.

O.-ditolyldihydrazone-cyanacétate d'éthyle

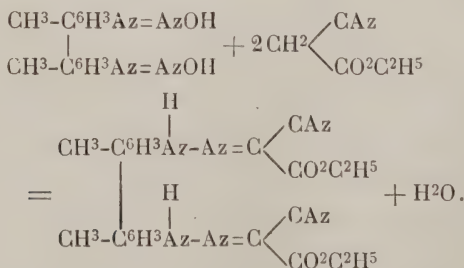
(O.-ditolyldihydrazone-2-propane nitrile-1-oate d'éthyle-3)



Ether 3. — 10^{gr}, 30 de tolidine sont dissous dans un mélange de 25 cc. d'acide chlorhydrique et 500 cc. d'eau distillée. Le mélange, additionné de glace et peu à peu de 100 cc. de liqueur normale de nitrite de soude, fournit du chlorure de tétrazoditolyle. Si l'on verse dans ce dernier 11^{gr}, 3 de cyanacétate d'éthyle et ensuite de la soude étendue, il se produit tout d'abord un précipité jaune, mais en ajoutant un excès d'alcali on le voit se redissoudre et la solution filtrée précipite par un excès d'acide chlorhydrique.

Après dessiccation, le précipité est dissous dans la nitrobenzine bouillante. Par refroidissement, il se dépose des cristaux rougeâtres fondant à 224-226° et ayant la composition du ditolyldihydrazone cyanacétate d'éthyle.

L'équation suivante explique sa formation :



Ce corps est identique à celui décrit par W. Lax et obtenu par

l'action du gaz carbonique sur la solution alcaline de l'éther. Il mérite par suite le nom d'éther β .

Éther α . — Il s'obtient par précipitation des solutions alcalines de l'éther au moyen de l'acide chlorhydrique.

J'ai signalé (1) cet éther, ainsi que la modification β , bien avant W. Lax et j'ai montré comme lui qu'en le portant à une température supérieure à 180° il se transformait dans l'isomère fondant à $224-226^\circ$.

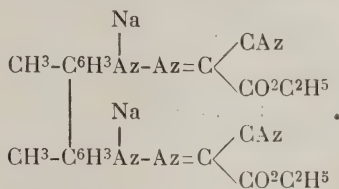
Si j'ai pu isoler cette modification instable, c'est qu'ici le corps résultant de la précipitation de la solution alcaline de l'éther par l'acide chlorhydrique, est soluble dans le chloroforme froid, tandis que le même corps, cristallisé dans la nitrobenzine, ne l'était plus.

Analyse de l'éther β . — Trouvé : C, 62.56 et 62.43; H, 5.36 et 5.35; Az, 18.18 et 18.14 — calculé pour $C^{24}H^{24}Az^6O^4$: C, 62.60; H, 5.21; Az, 18.26.

Analyse de l'éther α . — Trouvé : C, 62.72; H, 5.75; Az, 18.30 et 18.39 — calculé pour $C^{24}H^{24}Az^6O^4$: C, 62.60; H, 5.21; Az, 18.26.

O.-ditolyldihydrazone-sodé-cyanacétate d'éthyle

(O.-ditolyldihydrazone-sodé-2-propane nitrile-1-oate d'éthyle-3)



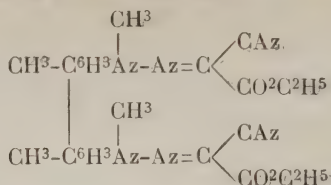
0^{gr},92 de sodium sont dissous dans 150 cc. d'alcool absolu. L'alcoolate de sodium obtenu est alors additionné de ditolyldihydrazone-cyanacétate d'éthyle α ou β , préalablement réduit en poudre fine. Après quelques minutes d'agitation, la réaction est terminée et il reste au fond du ballon une poudre jaune-rouge qui doit être lavée à l'alcool absolu. La dissolution dans l'acétone ou dans l'alcool étendu du tiers de son volume d'eau, donne par évaporation des cristaux aiguillés rougeâtres qui constituent le dérivé sodé.

Les solutions alcooliques précipitent par le nitrate d'argent et la plupart des sels métalliques.

Le dérivé diargentique constitue une poudre jaune insoluble dans l'eau.

(1) FAVREL, *Bull. Soc. chim.*, 1898, p. 438.

O.-ditolyldiméthylhydrazone-cyanacétate d'éthyle
(O.-ditolyldiméthylhydrazone-2-propane nitrile-1-oate d'éthyle-3)



Bien que le dérivé sodé décrit précédemment soit un peu soluble dans l'alcool absolu, on ne peut, en chauffant cette dissolution avec de l'iodure de méthyle, obtenir le dérivé méthylé. Celui-ci se prépare en chauffant au bain-marie une dissolution d'iodure de méthyle dans le benzène tenant en suspension le dérivé diargentique du ditolyldihydrazone-cyanacétate d'éthyle.

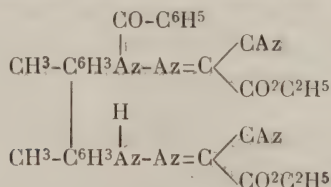
La réaction donne de mauvais rendements et semble encore plus irrégulière que celle du dérivé diargentique du diphényldihydrazone-cyanacétate d'éthyle sur l'iodure de méthyle;

Après évaporation convenable du benzène qui tenait le corps en dissolution, on décante l'excès du dissolvant et le précipité cristallin impur est jeté sur une plaque poreuse. Une série de cristallisations permet d'obtenir des lamelles à peine jaunes, fondant à 220-222°, qui constituent le dérivé diméthylé cherché.

Analyse. — Trouvé : C, 64.06 et 63.98; H, 5.97 et 5.86; Az, 17.22 — calculé pour $\text{C}^{26}\text{H}^{28}\text{Az}^6\text{O}^4$: C, 63.93; H, 5.73; Az, 17.21.

La même réaction, tentée avec l'iodure d'éthyle, a donné des résultats complètement négatifs.

o.-Ditolyldihydrazone-monobenzoylé-cyanacétate d'éthyle
(o.-ditolyldihydrazone-
monobenzoylé-2-propane nitrile-1-oate d'éthyle-3)



5 gr. de dérivé argentique sont mélangés à 50 gr. de xylène tenant en dissolution 2^{gr},80 de chlorure de benzoyle. Le mélange, porté à l'ébullition pendant 1/2 heure, donne un liquide rouge qui,

par refroidissement, laisse déposer des petits cristaux de couleur orangée fondant à 229-230°.

Dans le résidu, il reste encore la majeure partie du dérivé benzoylé que l'on enlève par du xylène bouillant.

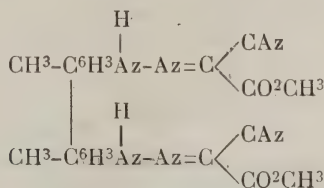
Là encore, la réaction est anormale et n'a fourni qu'un produit unique, dont la composition est voisine de celle du dérivé monobenzoylé.

En effet, en lavant à plusieurs reprises les cristaux obtenus avec de la soude étendue, on ne parvient pas à avoir un corps de composition différente. Comme, de plus, le point de fusion est net, il faut en conclure que la réaction donne bien le dérivé monobenzoylé, et non un mélange du dérivé bi-substitué avec le ditolyl-dihydrazone-cyanacétate d'éthyle.

Analyse. — Trouvé : C, 66.07 et 66.13; H, 5.16 et 5.23; Az, 15.10 — calculé pour $C^{31}H^{28}Az^6O^5$: C, 65.95; H, 4.96; Az, 14.89.

o.-Ditolyl-dihydrazone-cyanacétate de méthyle

(o.-ditolyl-dihydrazone-2-propane nitrile-1-oate de méthyle-3)



Ether α. — Il se prépare en faisant réagir le chlorure de tétra-zoditolyte sur le cyanacétate de méthyle dans les proportions de 1 mol. du premier corps pour deux du second. La réaction s'effectue en solution alcaline ou acétique.

La solution alcaline de l'éther, additionnée d'acide chlorhydrique, fournit un précipité jaune clair qui, après dessiccation, fond à 270-272° et représente la modification α stable. En effet si l'on fait cristalliser le corps obtenu dans le nitrobenzène bouillant, on obtient des petits cristaux rougeâtres ayant le même point de fusion que le produit amorphe.

Ether β. — Sa production s'observe dans l'action de l'anhydride acétique sur la solution alcoolique alcaline de l'éther α, mais il est alors mélangé au dérivé acétylé dont on le sépare difficilement au moyen de la pyridine froide.

Il s'obtient plus commodément en précipitant la solution alcaline de l'éther α par un courant de gaz carbonique. Après dessiccation

du précipité sous la cloche à acide sulfurique, il reste une poudre jaune fondant à 225-227°. Si on le dessèche à l'étuve, le point de fusion est variable et compris entre 225 et 270°, ce qui indique sa transformation partielle en éther α .

Du reste, cette transformation est opérée immédiatement par cristallisation dans le nitrobenzène bouillant.

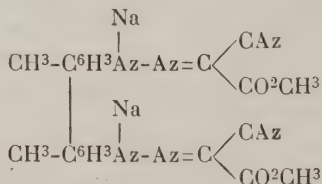
On observe encore ici, comme pour le diphénylhydrazone-cyanacétate de méthyle, que l'éther α est stable, tandis que l'éther β est instable.

Analyse de l'éther α . — Trouvé : C, 61.05 et 61.32; H, 4.93 et 4.69; Az, 19.21 et 19.61 — calculé pour $C^{22}H^{20}Az^6O^4$: C, 61.11; H, 4.62; Az, 19.44.

Analyse de l'éther β . — Trouvé : C, 60.94 et 61.22; H, 4.76 et 4.86; Az, 19.53 — calculé pour $C^{22}H^{20}Az^6O^4$: C, 61.11; H, 4.62; Az, 19.44.

o.-Ditolyldihydrazone-sodé-cyanacétate de méthyle

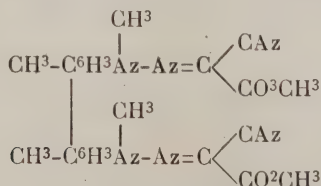
o.-ditolyldihydrazone-sodé-2-propane nitrile-1-oate de méthyle-3)



Ce dérivé se prépare en versant 8^{gr},64 de ditolyldihydrazone-cyanacétate de méthyle α ou β dans de l'alcool méthylique, tenant en dissolution 0^{gr},92 de sodium. La solution rouge obtenue, évaporée dans le vide, laisse des aiguilles rouges impures qui doivent être soumises à une cristallisation dans le même dissolvant. Les cristaux ainsi obtenus se dissolvent dans l'eau distillée froide, l'alcool, l'acétone, la pyridine.

o.-Ditolyldiméthylhydrazone-cyanacétate de méthyle

(o.-ditolyldiméthylhydrazone-2-propane-nitrile-1-oate de méthyle-3)



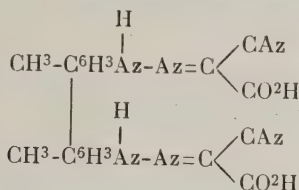
Ce corps a été obtenu en portant à l'ébullition une solution de

5 gr. de dérivé sodé dans l'alcool méthylique additionné d'iodure de méthyle. Lorsque l'ébullition a duré assez longtemps, on observe que le liquide est beaucoup moins coloré, en même temps que le fond du ballon est recouvert d'un précipité jaune. Celui-ci est constitué par un mélange de ditolyldihydrazone-cyanacétate de méthyle et de dérivé diméthylé. On sépare le premier par un lavage avec de la soude étendue et le résidu desséché est dissous dans le nitrobenzène bouillant.

Les cristaux qui se déposent par refroidissement fondent à 266-267° et constituent le dérivé diméthylé cherché.

Analyse. — Trouvé : C, 62.76 et 62.45; H, 5.32 et 5.43; Az, 18.14 — calculé pour $C^{24}H^{24}Az^6O^4$: C, 62.60; H, 5.21; Az, 18.26.

o.-Ditolyldihydrazone-acide cyanacétique
(*o.-ditolyldihydrazone-2-propane nitrile-1-oïque-3*)



La facile solubilité du dérivé sodé du ditolyldihydrazone-cyanacétate de méthyle, qui m'a déjà permis de préparer directement le dérivé diméthylé, m'a engagé à en tenter la saponification.

10 gr. d'éther α ou β sont introduits dans une dissolution de 10 gr. de soude caustique dans 150 gr. d'alcool méthylique. Après 1/2 heure d'ébullition au bain-marie, on laisse refroidir et on étend de 4 fois son volume d'eau. Le liquide, additionné d'acide chlorhydrique en excès, fournit un précipité jaune qui, après dessiccation, est dissous dans l'acétone. La solution abandonne par évaporation de belles lamelles jaune d'or, fondant à 243-244°, qui constituent le corps cherché.

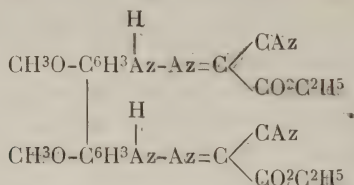
Cet acide se dissout dans un excès de solution aqueuse de soude et le liquide ainsi obtenu, mélangé avec son volume d'alcool, laisse précipiter le ditolyldihydrazone-cyanacétate de sodium disodé à l'état amorphe.

Il n'a pas été possible de faire cristalliser ce dernier corps, car il est à peine soluble dans l'eau et l'alcool.

La préparation de cet acide avait déjà été tentée sans succès par W. Lax, qui avait cherché à l'obtenir par l'action de la soude aqueuse sur le ditolyldihydrazone-cyanacétate d'éthyle.

Analyse. — Trouvé : C, 59.57 et 59.34; H, 4.16 et 4.07; Az, 20.81 — calculé pour $C^{20}H^{16}Az^6O^4$: C, 59.40; H, 3.96; Az, 20.79.

σ.-Dianisylldihydrazone-cyanacétate d'éthyle
(*o.-dianisylldihydrazone-2-propane nitrile-1-oate d'éthyle-3*)



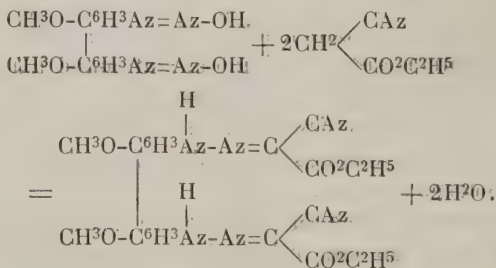
Ether β. — 12^{gr},20 de dianisidine sont dissous dans un mélange de 25 cc. d'acide chlorhydrique, avec 500 cc. d'eau.

Le mélange, additionné de glace, puis 100 cc. de solution normale de nitrite de soude, est abandonné pendant 2 ou 3 heures à lui-même.

Au bout de ce temps on verse dans la solution de l'acétate de soude en excès, puis 11^{gr},3 de cyanacétate d'éthyle et on agite vivement le mélange.

Il se dépose bientôt un précipité rougeâtre, floconneux, qui, séparé par filtration, est lavé. Après dessiccation on peut le dissoudre dans l'aniline chaude qui, par refroidissement, l'abandonne sous forme de petites aiguilles rouges, insolubles dans l'alcool, l'éther, et fondant à 283-284°.

On peut expliquer sa formation par l'équation :



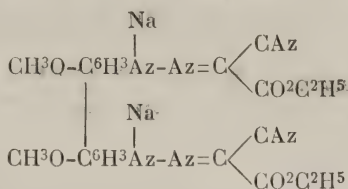
L'éther β a été également obtenu par W. Lax, en précipitant la solution alcaline de l'éther par un courant de gaz carbonique.

Ether α. — Il peut s'obtenir en ajoutant de l'anhydride acétique à la solution du dérivé sodé dans l'acétone, mais s'obtient plus aisément par le procédé de W. Lax, consistant à faire agir l'acide chlorhydrique sur la solution alcaline de l'éther. Il fond à 175-176°.

Analyse de l'éther β. — Trouvé : C, 58.31 et 58.36; H, 4.97 et 4.93; Az, 17.16 et 17.21 — calculé pour $C^{24}H^{24}Az^6O^6 \cdot C$, 58.53; H, 4.87; Az, 17.07.

o.-Dianisylldihydrazone-sodé-cyanacétate d'éthyle

(o.-Dianisylldihydrazone-sodé-2-propane nitrile-1-oate d'éthyle-3)



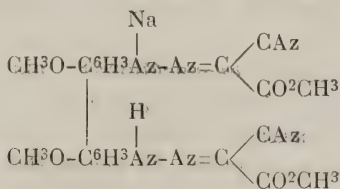
Il a été obtenu en dissolvant l'éther α dans l'acétone et ajoutant à la solution de l'éthylate de sodium. On obtient immédiatement un précipité cristallin par évaporation du dissolvant. Il se dissout dans l'eau quand il vient d'être préparé, mais après dessiccation il ne s'y dissout que fort peu.

Les iodures alcooliques ne réagissent pas sur lui, ou du moins ne fournissent pas les dérivés alcoylés correspondants.

Quant au dérivé diargentique, obtenu par l'action du nitrate d'argent sur le dérivé sodé, il se comporte de la même façon vis-à-vis des iodures alcooliques.

o.-Dianisylldihydrazone-cyanacétate de méthyle

(o.-Dianisylldihydrazone-2-propane nitrile-1-oate de méthyle-3)



Éther α. — Il se prépare en suivant un mode opératoire exactement semblable à celui utilisé dans la préparation de son homologue supérieur, en remplaçant simplement 11^{gr},3 d'éther cyanacétique par 9^{gr},9 de cyanacétate de méthyle. Il cristallise dans l'aniline, l'acétone, la nitrobenzine, sous forme de cristaux microscopiques fondant à 266-268°, qui constituent la modification stable. On arrive au même résultat en précipitant la solution alcaline de l'éther par l'acide chlorhydrique.

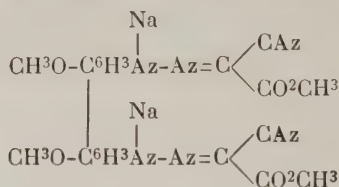
Éther β. — Il s'obtient en mettant le dérivé sodé en suspension

dans l'eau et en soumettant le liquide à l'action du gaz carbonique pendant très longtemps. Il reste finalement un précipité jaune qui, après lavage et dessiccation sous la cloche à acide sulfurique, fond à 254-255°. Une seule cristallisation dans la nitrobenzine le transforme en éther α .

Analyse de l'éther α . — Trouvé : C, 56.73 et 56.71 ; H, 4.56 et 4.41 ; Az, 18.21 — calculé pour $C^{22}H^{20}Az^6O^6$: C, 56.89 ; H, 4.31 ; Az, 18.10.

Analyse de l'éther β . — Trouvé : C, 56.67 et 56.53 ; H, 4.61 et 4.48 ; Az, 18.29 — calculé pour $C^{22}H^{20}Az^6O^6$: C, 56.89 ; H, 4.31 ; Az, 18.10.

o.-Dianisylldihydrazone-sodé-cyanacétate de méthyle
(o.-Dianisylldihydrazone-sodé-2-propane nitrile-1-oate de méthyle-3)



Il s'obtient par l'action de l'alcool méthylique sodé sur l'éther α ou β . La poudre rouge ainsi obtenue se dissout en petite quantité dans l'alcool méthylique. En évaporant ce dernier, on obtient des petites lamelles jaunes qui constituent le dérivé sodé. Il est insoluble dans l'eau, se dissout fort peu dans l'acétone et la pyridine et ne réagit ni sur les iodures alcooliques, ni sur les chlorures à radicaux acides.

En résumé, les éthers cyanacétiques, mis en présence des chlorures tétrazoïques, donnent des dérivés susceptibles de se présenter sous deux formes isomères.

Les corps obtenus par l'action du cyanacétate d'éthyle sur les chlorures tétrazoïques, donnent la modification stable β quand on précipite leur solution alcaline par le gaz carbonique. Cette même modification β prend encore naissance par dissolution de l'éther α dans les liquides à point d'ébullition élevé : aniline, nitrobenzène, etc.

Les éthers instables α s'obtiennent en précipitant les solutions alcalines des dérivés α ou β par l'acide chlorhydrique, le chlorure de benzoyle ou l'anhydride acétique.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur les combinaisons du chlorure d'aluminium avec les chlorures alcalins ; E. BAUD (*C. R.*, t. 133, p. 869 ; 25.11.1901).

— L'auteur détermine les chaleurs de formation d'un certain nombre de chlorures doubles d'Al et des métaux alcalins. En outre des *spinelles chlorés* déjà connus $\text{Al}^2\text{Cl}^6 \cdot 2\text{MCl}$, il a préparé des chlorures $\text{Al}^2\text{Cl}^6 \cdot 3\text{MCl}$ et $\text{Al}^2\text{Cl}^6 \cdot 6\text{MCl}$, par fusion de $\text{Al}^2\text{Cl}^6 \cdot 2\text{MCl}$ avec une quantité convenable de chlorure alcalin. Le tableau suivant rassemble les chaleurs de formation de ces divers composés :

$\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{NaCl}$	+11,84	$\text{Al}^2\text{Cl}^6, 3\text{KCl}$	+30,53
$\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{KCl}$	+26,38	$\text{Al}^2\text{Cl}^6, 6\text{NaCl}$	+19,45
$\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{AzH}^4\text{Cl}$	+26,53	$\text{Al}^2\text{Cl}^6, 6\text{KCl}$	+36,636
$\text{Al}^2\text{Cl}^6, 3\text{NaCl}$	+15,29		

R. MARQUIS.

Sur la préparation du baryum ; GUNTZ (*C. R.*, t. 133, p. 872 ; 25.11.1901). L'amalgame de baryum, placé dans une nacelle de fer à l'intérieur d'un tube de porcelaine chauffé électriquement, étant soumis à une élévation graduelle et lente de température se décompose peu à peu, à 850° on obtient un amalgame à 90 0/0 de baryum, à 1000° il reste dans la nacelle du *baryum pur*. C'est un métal mou, un peu plus dur que le plomb, fusible au rouge sombre et très volatil au rouge vif. Il donne avec l'ammoniaque liquide un ammonium à reflets mordorés soluble dans l'ammoniaque liquide ; il décompose facilement l'eau et l'alcool absolu. L'auteur reviendra sur les propriétés de ce métal.

R. MARQUIS.

Sur un nouveau sel de glucinium volatil ; G. URBAIN et H. LACOMBE (*C. R.*, t. 133, p. 874 ; 25.11.1901). — L'hydrate de glucinium étant dissous dans l'ac. acétique dilué, la sol. évaporée laisse une masse gommeuse, cette dernière traitée à l'ébullition par l'ac. acétique glacial donne une solution d'où se dépose par refroidissement un composé cristallisé $(\text{CH}_3\text{CO}_2)^6\text{Gl}^4\text{O}$ fusible à 283-284°, volatil sans décomposition à 330-331°, soluble surtout dans le chloroforme, un peu dans l'alcool, insol. dans l'eau froide, décomposé par l'eau bouillante. Sa densité de vapeur a pu être

prise et concorde avec la formule ci-dessus dans laquelle $Gl=9$. Une dissolution acétique de ce sel, saturée d'HCl, a pu être chauffée à 150° sans que le composé subisse d'altération. R. MARQUIS.

Sur la préparation électrolytique des composés halogénés des acétone ; A. RICHARD (*C. R.*, t. **133**, p. 878 ; 25.11.1901). — L'auteur étudie l'électrolyse de mélanges d'HCl ou HBr et d'acétone ; il se forme, ainsi qu'on l'a déjà signalé, de la monochlor- ou de la monobromacétone. Il indique les conditions générales de ces électrolyses en ce qui concerne l'intensité, la densité de courant, la température, etc., mais sans préciser par aucun chiffre les conditions expérimentales dans lesquelles il s'est placé.

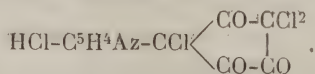
R. MARQUIS.

Sur l'ibogine, principe actif d'une plante du genre tabernœ-monta, originaire du Congo ; A. HALLER et Ed. HECKEL (*C. R.*, t. **133**, p. 850 ; 25.11.1901). — Les recherches ont porté sur les écorces de racines et de tiges et sur les feuilles de l'*iboga*. La matière première pulvérisée est additionnée de $1/10^{\circ}$ de son poids de magnésie calcinée et d'assez d'eau pour former une pâte homogène qui est séchée à l'étuve, le mélange est alors épuisé à froid par l'éther, la sol. étherée est agitée avec SO^4H^2 dilué, enfin cette sol. acide est neutralisée, épuisée à l'éther et ce dernier abandonné à l'évaporation. L'*ibogine* est en cristaux probablement orthorhombiques fondant à 152° , insol. dans l'eau, solubles dans l'alcool, C^6H^6 , $CHCl^3$, l'acétone ; ces dissolutions chauffées quelque temps ne laissent plus déposer de cristaux par évaporation, mais une masse visqueuse colorée. L'ibogine est lévogyre $[\alpha]_D = -12^{\circ},88$ à 16° ; elle est alcaline au tournesol et donne des sels incristallisables ; elle a pour formule $C^{26}H^{32}Az^2O^2$. Les écorces de tiges contiennent, en outre, un autre produit en aiguilles f. à $206-207^{\circ}$.

R. MA IQU

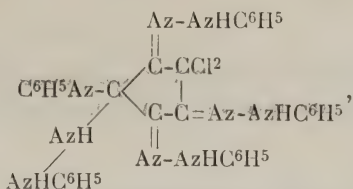
Action des bases pyridiques sur les quinones tétrahalogénées ; Henri IMBERT (*C. R.*, t. **133**, p. 937 ; 2.12.1901). — L'auteur a indiqué récemment (voy. *Bull.*, t. **25**, p. 989) la préparation du composé $C^3H^4Az-C^6Cl^2O^2-OH$, il en confirme la formule par l'étude de ses produits d'oxydation.

Chlorhydrate de pyridyltrichlorotricétopentaméthylène



— L'oxydation a été effectuée par ClO^3K et HCl, le chlorhydrate

est en cristaux blancs, sol. dans H^2O bouillante et dans l'eau froide, sol. dans l'alcool absolu; la sol. de ce corps se colore en bleu intense par la potasse, la color. disparaît par addition d'eau; la phénylhydrazine donne avec ce composé une *trihydrazonehydrazine*



rouge, insol. dans l'eau, sol. dans l'alcool; l'o.-toluylènediamine donne un produit de condensation cristallisé peu sol. dans l'eau, sol. dans l'alcool et l'éther acétique.

R. MARQUIS.

Sur le « *Dorstenia Klaineana* », lierre du Gabon, et sur la composition chimique de sa racine comparée à celle du « *Dorstenia Brasiliensis* » Lam.; HECKEL et F. SCHLAGDEN-HAUFFEN (*C. R.* t. 133, p. 940; 2.12.1901). — Ce végétal, que les indigènes nomment *Ilondo*, possède une racine de 0^m,25 à 0^m,50 de long dont l'écorce rouge brique exhale une odeur de coumarine. Cette racine a été soumise à l'analyse. L'éther de pétrole en extrait un corps cristallisé en fines aiguilles fondant à 180° et de composition $C^{12}H^5O^3$, les auteurs lui donnent le nom de *pseudocoumarine*; le chloroforme extrait un mélange de résines, donnant une coloration rouge cochenille sous l'influence du brome; l'alcool extrait encore des résines et du tannin.

La racine du *Dorstenia Brasiliensis* Lam. traitée de la même façon cède à l'éther de pétrole des cristaux fondant à 189°, se colorant en jaune d'or par SO^4H^2 , en brun foncé par $SO^4H^2 + SeO^2$, en jaune, puis violet, puis bleu par $SO^4H^2 + IO^3H$ et en violet, puis bleu par $SO^4H^2 + Cr^2O^7K^2$; les extraits chloroformiques et alcooliques sont semblables à ceux que donne le *Dorstenia Klaineana*.

R. MARQUIS.

Composition des hydrates de carbone de réserve de l'albumen des graines de quelques Liliacées et en particulier du petit Houx; Georges DUBUT (*C. R.*, t. 133, p. 942; 2.12.1901). — Les graines du petit Houx contiennent du saccharose qu'on peut extraire par l'alcool à 80° bouillant. Soumises à l'hydrolyse elles

ont donné pour 100 gr., 69,85 gr. de sucres réducteurs composés de :

Mannose.....	27,92 ^{gr}
Glucose.....	27,64
Sucre interverti.....	13,61
Pentoses.....	0,68

Les hydrates de carbone de la graine sont donc formés de saccharose, de mannane, de dextranes et d'une petite quantité de pentosanes.

R. MARQUIS.

Étude de l'alcool amylique de fermentation; G. BÉMONT (*C. R.*, t. 133, p. 1222; 23.12.1901). — En scumettant à la distillation fractionnée une grande masse (32 kgs.) de fusels, l'auteur a obtenu au 4^e tour, 6,216 kgr. passant à 130-131° et 11,205 kgr. passant à 131-131°,5. L'alcool amylique de fermentation semble donc être constitué uniquement par un alcool bouillant à 131°. Cet alcool est actif, $(\alpha)_D = -1^{\circ},16',6$ pour la portion 130-131 et $-0,55',5$ pour la portion 131-131°,5. Par oxydation il donne : 1° un acide bouillant à 175° sous 763 mm., actif : $[\alpha]_D = +2^{\circ}31',3$; 2° une aldéhyde bouillant à 92-93° sous 761 mm., active $[\alpha]_D = +22',7$; 3° un valérate d'amyle bouillant à 191-192° sous 743 mm., actif : $[\alpha]_D = +3^{\circ}14',18$.

R. MARQUIS.

Chaleur de formation de l'hydrate de chlore; de FORCRAND (*C. R.*, t. 133 p. 1304; 30.12.1901). — Par dissolution de l'hydrate de chlore dans l'eau, l'auteur a obtenu le nombre $+18^{\text{cal}},57$. En calculant la chaleur de formation au moyen des courbes de dissociation, la valeur moyenne a été trouvée de $+18^{\text{cal}},16$. Sa chaleur de formation moyenne sera donc $+18^{\text{cal}},36$.

R. MARQUIS.

Production et maintien des basses températures; d'ARSONVAL (*C. R.*, t. 133, p. 980; 9.12.1901). — L'auteur indique quelques moyens d'obtenir de basses températures.

Le chlorure de méthyle permet d'aller jusqu'à 60° lorsqu'on facilite son évaporation en le mettant dans un vase poreux de pile. La neige carbonique et l'acétone permettent de descendre jusqu'à -115° à condition de refroidir préalablement l'acétone. Enfin, au-dessous de cette température, il faut employer l'air liquide.

R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 24 JANVIER 1902.

Présidence de M. JUILLARD, président.

M. SEYEWETZ a étudié, en collaboration avec MM. LUMIÈRE, les réactions qui se produisent dans les solutions utilisées pour le virage et le fixage combinés des épreuves au citrate d'argent ainsi que la théorie de cette opération.

Les auteurs ont déterminé, dans la première partie de leur étude, la nature des composés qui prennent naissance quand on met en présence dans une solution aqueuse d'hyposulfite de soude les principaux éléments entrant dans la composition normale des viro-fixateurs. Ces corps sont l'alun, l'acétate de plomb et le chlorure d'or.

Ils ont établi successivement les réactions qui se forment, quand on met en présence les corps suivants :

Hyposulfite de soude et alun.

—	—	et acétate de plomb.
—	—	et chlorure d'or.
—	—	alun et acétate de plomb.
—	—	alun et chlorure d'or.
—	—	acétate de plomb et chlorure d'or.

Il résulte de l'étude des réactions multiples auxquelles peuvent donner naissance ces divers corps, et pour lesquelles MM. Lumière et Seyewetz donnent toute une série d'équations qu'on doit trouver finalement dans le viro-fixateur, indépendamment des réactifs employés pour sa préparation, les composés suivants :

Sulfate d'alumine, sulfate de soude, chlorure de sodium, acétate

d'alumine, acétate de potasse, acétate de soude, hyposulfite d'or et de sodium, hyposulfite de plomb et de sodium, bisulfite de sodium, sulfure acide de sodium et pentathionate de sodium.

L'hyposulfite de soude n'a donc pas uniquement pour rôle de dissoudre le chlorure d'argent, mais agit sur le sel d'or et le sel de plomb pour donner des hyposulfites doubles qui deviennent probablement les agents actifs du virage.

Dans la deuxième partie de leur étude, MM. Lumière et Seyewetz ont recherché l'influence des diverses substances renfermées dans le virage-fixage sur la composition finale de l'image. La détermination de la nature de cette image avant le virage leur a montré que celle-ci était constituée par de l'argent et non par du sous-chlorure d'argent. Les auteurs ont recherché la cause de l'influence particulière du sel de plomb, qui non seulement accélère considérablement l'opération du virage, mais donne à l'image des tons pourpres qui pourraient faire croire à la présence du plomb dans l'image virée.

Contrairement à ce qu'ont supposé divers auteurs, MM. Lumière et Seyewetz ont démontré que l'image virée et fixée ne renferme pas de plomb. Pour étudier la composition de l'image virée ils ont fait agir la lumière sur une émulsion de chlorocitrate d'argent dans la gélatine étendue sur des plaques de verre et non sur du papier, afin d'éliminer les erreurs pouvant provenir des éléments du papier ou de son couchage.

La lumière ayant déterminé un noircissement maximum, les plaques ont été lavées pour éliminer les sels solubles, puis soumises à l'action du viro-fixateur, pendant des temps variables.

Les seuls éléments que décèle l'analyse de l'image virée, quelle que soit la durée du virage, sont l'argent et l'or ainsi qu'une petite quantité de soufre, que les auteurs ont reconnu s'être déposé indépendamment de l'action de l'argent de l'image sur le virage-fixage. Ils ont trouvé pour l'image virée la composition suivante :

81.62 0/0 d'argent et 18.38 0/0 d'or après 4 minutes de contact de l'image avec le viro-fixateur.

61 0/0 d'argent et 39 0/0 d'or après 3/4 d'heure de contact de l'image avec le viro-fixateur.

Ils n'ont pu arriver, même après un temps très long, à substituer de l'or à plus des trois quarts de la quantité totale d'argent.

Le plomb servirait, d'après MM. Lumière et Seyewetz, seulement comme agent de transport de l'or sur l'argent, ce qui expliquerait pourquoi de très petites quantités de plomb peuvent agir. Ce dépla-

cement serait plus facile avec le plomb qu'avec l'argent, le premier métal étant, dans la série des métaux, plus éloigné de l'or que l'argent. Le métal se déposerait d'abord sur l'argent puis se redissoudrait aussitôt dans la liqueur en déplaçant la quantité correspondante d'or. Il faudrait donc admettre, d'après cette hypothèse, que l'argent déplace le plomb de ses solutions. Les auteurs ont montré, par une série d'expériences, que ce déplacement se produit effectivement quand on met l'argent en contact avec une solution d'hyposulfite double de plomb et de sodium. Dans l'action du plomb sur l'image, les auteurs ont étudié non seulement l'influence de la quantité de plomb, mais aussi celle de l'acide combiné au plomb.

MM. Lumière et Seyewetz ont recherché l'influence de l'alun sur les résultats du virage. Ils ont prouvé qu'outre son action tannante sur la gélatine, l'alun agit encore indirectement par deux des produits de décomposition qu'il donne avec l'hyposulfite de soude, l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré réagissant l'un sur l'autre pour former l'acide pentathionique. Les auteurs ont mis en évidence l'influence particulière de l'acide pentathionique sur les résultats produits par le virage-fixage. En examinant les métaux susceptibles de produire un effet comparable à celui dû à la présence du plomb, les auteurs n'ont pu trouver que l'étain, encore ce métal n'agit-il que dans des conditions spéciales.

Ils ont enfin montré, que si l'on ajoute un excès d'acide à un viro-fixateur exempt de plomb, on obtient un virage aussi rapide que s'il y avait du plomb, la couleur de l'image seule diffère. Ce résultat curieux est probablement dû à la formation d'acide pentathionique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 22. — Sur le phosphate ammoniaco-calcique ; par M. Henri LASNE.

J'ai obtenu le phosphate ammoniaco-calcique dès 1894, et j'en ai mentionné incidemment dans une communication faite à la société chimique en décembre 1896 sur les questions relatives à l'analyse des phosphates mais sans insister sur ce sujet.

Mon attention a été rappelée par une communication de M. Barthe (1) sur les phosphates ammoniaco-terreux, dans laquelle, après avoir rappelé les assertions de Kippenberger, et en avoir montré l'inexactitude, ce savant relate de nombreuses expériences négatives, et conclut que seul le phosphate ammoniaco-magnésien existe parmi les alcalino-terreux.

Je ne puis que confirmer les résultats de ces expériences, puisqu'en effet on n'obtient pas le phosphate ammoniaco-calcaïque en particulier, dans les conditions où s'est placé M. Barthe. Ce corps est assez soluble ou tout au moins facilement dissociable par l'eau et l'insolubilité complète du phosphate tricalcaïque détermine la précipitation de ce dernier, qu'on obtient seul, dès qu'on rend ammoniacale la solution d'un phosphate de chaux, quelles que soient d'ailleurs les précautions qu'on prenne.

Il n'en est plus de même, si l'on empêche au moyen d'acide citrique la précipitation du phosphate tricalcaïque, et dans ce cas on peut obtenir le phosphate ammoniaco-calcaïque. C'est ce qui arrive si l'on traite par le citrate d'ammoniaque et l'ammoniaque, la solution d'un phosphate de chaux exempt de magnésie. Quand la température descend vers 6°, on obtient des cristaux assez gros et brillants qui sont du phosphate ammoniaco-calcaïque. C'est ainsi que j'ai obtenu ce corps pour la première fois, par hasard, et en cherchant si l'on pourrait doser la magnésie dans un phosphate, par précipitation directe.

Dans les cristaux obtenus, j'ai pu constater la présence de l'ammoniaque et, après les avoir calcinés, j'ai trouvé :

Chaux.....	0,1882
Acide phosphorique.....	0,2265

ce qui est dans le rapport théorique. En outre dans l'incertitude où je me trouvais à ce moment sur la nature exacte du corps obtenu, j'ai pesé la chaux à l'état de carbonate et de sulfate pour en vérifier l'identité et j'ai trouvé :

Acide carbonique.....	0,1482
Acide sulfurique.....	0,2660

ce qui représente bien l'équivalence de ces acides pour la quantité de chaux déterminée ci-dessus. J'ai repris récemment ces expériences en partant d'un excès de carbonate de chaux pur

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 23, p. 422.

dissous dans l'acide chlorhydrique, et de phosphate d'ammoniaque pur. On additionne ce mélange d'une quantité de citrate d'ammoniaque suffisante, pour maintenir le phosphate de chaux en solution en liqueur fortement ammoniacale. On expose la liqueur au froid de la nuit (température comprise entre 4 et 6°) et l'on obtient des cristaux durs et transparents de dimensions appréciables à l'œil nu.

Dans ce premier essai, je n'ai pas osé laver à fond ces cristaux, dans la crainte de les voir disparaître, car je connaissais déjà leur facile dissociation, et pour la même raison je les ai simplement essorés, après lavage sommaire à l'eau ammoniacale au tiers, entre des doubles de papier buvard, avant d'en faire l'analyse.

Dans un second essai, j'ai forcé un peu la dose de phosphate d'ammoniaque et rendu la liqueur bien plus fortement ammoniacale, dans le but d'obtenir un rendement plus élevé. Mais dans ces conditions, il ne se sépare que du phosphate triammonique presque exempt de chaux. La très faible solubilité du phosphate triammonique dans l'ammoniaque concentrée à moitié du volume total est donc un écueil qu'il faut éviter.

Pour obtenir de plus grandes quantités du produit, il convient d'amener en solution chlorhydrique 10 gr. de carbonate de chaux pur, additionné d'acide citrique, pour que l'ammoniaque ne donne pas de précipité en présence de l'acide phosphorique. Il faut environ 15 gr. d'acide citrique par gramme de chaux. A cette liqueur, rendue un peu ammoniacale, on ajoute chaque jour du phosphate d'ammoniaque, en solution concentrée, et de l'ammoniaque et l'on abandonne au froid de la nuit quand la température s'abaisse vers 6°. Ces additions progressives permettent d'obtenir des quantités suffisantes de phosphate ammoniaco-calcaïque pour en faire l'étude, en évitant à peu près complètement la séparation de phosphate triammonique; on lave à l'eau ammoniacale au tiers, puis onessore et on abandonne 2 ou 3 jours dans l'exsiccateur.

Les produits obtenus dans la première expérience et dans cette dernière ont été analysés. L'acide phosphorique a été pesé en pyrophosphate de magnésie, après précipitation par le chlorure de magnésium ammoniacal, en présence du citrate d'ammoniaque et d'ammoniaque en excès; la chaux a été pesée à l'état de sulfate, séparé par l'alcool; l'ammoniaque par distillation. On a aussi dosé la perte à 100° et la perte par calcination au chalumeau. Ces analyses conduisent à la formule :



Voici les résultats comparés :

	Théorie.	I.	II.
Acide phosphorique.....	25.45	25.50	26.09
Chaux.....	20.07	19.09	19.79
Perte au rouge.....	54.48	55.24	54.01
	100.00	99.83	99.89
Azote.....	5.02	6.98	5.30
Perte à 100°.....	»	48.27	47.96

Nous trouvons donc un excès d'acide phosphorique et d'azote très facilement explicable par ce qui a été remarqué relativement à la presque insolubilité du phosphate triammonique ; excès bien plus sensible dans le n° 1 parce qu'il a été lavé sommairement, et contient aussi de l'eau ammoniacale interposée. Les écarts étant beaucoup moindres pour le n° 2 qui a été mieux lavé et mieux séché on peut admettre qu'on arriverait en insistant un peu plus sur le lavage à l'eau ammoniacale à la composition rigoureusement exacte.

On peut facilement calculer en effet que ces produits contiennent :

	I.	II.
Phosphate ammoniaco-calciq.	95.02	98.60
— triammonique.....	2.64	»
— biammonique.....	»	1.40
Eau ammoniacale.....	2.34	»
	100.00	100.00

Dans le séjour prolongé du n° 2 à l'exsiccateur, le phosphate triammonique qui accompagnait encore le produit principal s'est partiellement dissocié.

La perte à 100° montre que dès cette température, il y a dissociation partielle et perte d'ammoniaque, car la perte de $7H^2O$ ne donnerait que 45.17 0/0.

Abandonné à la température du laboratoire, dans un flacon mal bouché, le corps s'effleurit et perd lentement de l'eau. La perte a été de 6.28 0/0 en 6 semaines.

DISSOCIATION PAR L'EAU. — 1^{re} expérience. On a broyé 1 gr. avec 100 cc. d'eau et laissé digérer $\frac{3}{4}$ d'heure. On a remarqué, dans l'atmosphère du flacon, une réaction très légèrement ammoniacale, mais à peine reconnaissable. On a filtré en vue de titrer séparément l'acide phosphorique sur la solution et le précipité. Ce

dernier était devenu amorphe. On a remarqué toutefois qu'il restait encore une trace de substance cristalline.

2^e expérience. Faite de même, à cette différence près qu'on a maintenu le mélange à l'ébullition pendant $3/4$ d'heure. Le dégagement d'ammoniaque était sensible et le précipité tout à fait amorphe ; mais il s'était beaucoup mieux rassemblé. On a séparé par le filtre et analysé séparément la solution et le précipité. Voici les résultats :

		I.	II.
Acide phos- phorique 0/0.	{ Passé en solution	7.99	9.62
	{ Resté insoluble	18.07	16.44
		26.06	26.06

On voit que le produit se dissocie par l'eau froide, et si l'on tient compte de ce que, dans l'expérience I, il restait encore un peu de produit cristallin, on peut admettre que la dissociation, dans ces conditions, sans être instantanée, est assez rapide, et donne du phosphate tricalcique et du phosphate triammonique.

A chaud, des réactions secondaires viennent compliquer les résultats. Quoiqu'il y ait dégagement d'ammoniaque, très faible il est vrai, il passe plus d'acide phosphorique en solution, que n'en comporte la dissociation simple. Il y a là une double tendance : celle de l'ammoniaque à donner du phosphate biammonique et celle de la chaux à se transformer en milieu alcalin, en produits contenant plus de chaux que le phosphate tricalcique.

Dans aucun cas et à aucun moment on ne trouve la moindre trace de chaux en solution, ce qui était facile à prévoir d'ailleurs. Si le phosphate ammoniaco-calcique est soluble, c'est virtuellement en ce sens que la dissociation est instantanée.

Pratiquement elle n'est retardée que par la cohésion. Il existe donc bien un phosphate ammoniaco-calcique, ne différant du phosphate ammoniaco-magnésien que par la quantité d'eau de cristallisation.

Je n'ai pas réussi jusqu'à présent à obtenir de la même façon le phosphate ammoniaco-barytique. En liqueur étendue, on n'obtient rien et si l'on concentre davantage, c'est du phosphate triammonique qui se sépare le premier. Le phosphate ammoniaco-calcique, étant, comme on l'a vu déjà, difficile à obtenir, il suffit que la solubilité ou la dissociation du composé correspondant de la baryte soit un peu plus grande, pour que les conditions exactes de dilution et de température soient encore plus difficiles à remplir.

N° 23. — Action de l'oxyde de bismuth sur diverses solutions métalliques; par M. J. ALOY.

Lebaigue a annoncé [*Journ. de Ph.* (3), t. 39, p. 51] que l'oxyde de Bi soit ppté, soit anhydre, maintenu à l'ébullition pendant 1/4 d'heure environ avec diverses solutions métalliques déplace totalement Fe^{III} , Cr, Al à l'état d'oxydes et est sans action sur les sels de Fe^{II} , Co, Ni, Cu, Zn, Pb. Cette proposition dont on a voulu faire une application à l'analyse est inexacte. En faisant bouillir pendant 1 heure de l'oxyde de Bi récemment ppté avec des solutions salines j'ai observé :

Sels ferriques. — Le Fe n'est complètement déplacé que dans les solutions étendues. La dilution doit être supérieure à ($\text{HCl} = 1$ lit.) pour le chlorure et ($\text{AzO}^3\text{H} = 2$ lit.) pour l'azotate. Le déplacement total est plus difficile encore pour le sulfate. Dans les trois cas le Fe est ppté à l'état d'oxyde.

Sels ferreux. — L'oxyde de Bi déplace le Fe du chlorure déjà à froid et plus facilement à l'ébullition; il se forme un ppté blanc verdâtre, très oxydable constitué par un mélange de sels basiques ou peut-être par un sel basique mixte. La forme amorphe du ppté ne permet pas de décider entre ces deux hypothèses.

Il n'y a pas de déplacement sensible dans le cas du sulfate ferreux.

Sels d'aluminium. — Comme le Fe, l'Al n'est totalement déplacé que dans ses solutions très diluées.

Sels de manganèse. — Lebaigue a observé la formation d'un ppté brun mais seulement dans quelques cas. En réalité il y a toujours précipitation d'hydrate blanc qui se suroxyde suivant les conditions de l'expérience. Le déplacement est partiel.

Sels de cuivre. — Le cuivre est partiellement déplacé de ses solutions concentrées de chlorure, azotate, sulfate à l'état de sels basiques bleu-verdâtres. Dans le cas de l'acétate il se ppte de l'hydrate noir.

Les métaux Co, Ni, Pb, Zn, Cd sont également partiellement pptés de leurs solutions.

L'oxyde anhydre produit les mêmes réactions mais se distingue de l'oxyde ppté par une activité beaucoup moindre. C'est ainsi qu'il ne déplace pas totalement le Fe dans la solution de FeCl^3 correspondant à ($\text{HCl} = 1$ lit.) même après 2 heures d'ébullition.

Les mêmes phénomènes se produisent à froid en agitant dans des flacons bouchés, de l'oxyde de Bi avec des solutions salines :

Les produits qui en résultent paraissent mieux définis, certains même sont cristallisés, mais leur étude devient difficile à cause de la lenteur des réactions qui ne sont pas complètes même après plusieurs mois.

On voit donc : 1° L'action de l'oxyde de Bi sur les solutions des métaux est plus complexe que ne le pensait Lebaigue et ne saurait constituer une méthode analytique applicable à la séparation des divers corps simples. 2° L'oxyde de Bi déplace la plupart des oxydes de leurs solutions soit à l'état d'oxyde, soit à l'état de sels basiques.

N° 24. — Sur les réactions qui se produisent dans les solutions utilisées pour le virage et le fixage combinés des épreuves sur papier au chlorocitrate d'argent et sur la théorie de cette opération; par MM. A. et L. LUMIÈRE et SEYEWETZ.

Le procédé qui consiste à virer et fixer en une seule opération les épreuves sur papier aux sels d'argent est de date fort ancienne. Il paraît dériver des travaux de Fizeau publiés en 1840 et de ceux de Fordos et Gélis qui isolèrent en 1843 l'hyposulfite double d'or et de sodium, sel qui fut utilisé plus tard dans l'opération du virage fixage.

Bien que connu dès le début de la photographie, ce procédé fut bientôt abandonné, car il était utilisé dans de mauvaises conditions et conduisait à l'obtention d'épreuves s'altérant très facilement sous l'influence des agents atmosphériques.

Humbert de Molard signala le premier en 1850, l'influence néfaste de l'hyposulfite de soude et montra que les altérations observées si fréquemment, devaient être attribuées à l'hyposulfite de soude retenu par les épreuves et insuffisamment éliminé.

Les beaux travaux restés classiques de MM. Davanne et Girard (1) démontrèrent que l'hyposulfite de soude retenu par les épreuves devient par suite de la réaction acide du bain de virage l'agent actif d'altération des épreuves virées et fixées simultanément.

Ces auteurs attribuèrent l'altération à une sulfuration de l'image.

La nature des réactions qui prennent naissance lorsque l'opération du virage est distincte de celle du fixage a été l'objet de recherches approfondies, particulièrement de la part de MM. Da-

(1) *Recherches théoriques et pratiques sur la formation des épreuves photographiques positives*, 1864.

vanne et Girard dans l'étude que nous avons citée plus haut. M. Mercier a également apporté des conceptions théoriques nouvelles sur la question des virages et fixages séparés dans son ouvrage si bien documenté (1) et il a déterminé les causes de la non-activité des virages employés dans des conditions d'alcalinité ou d'acidité variables.

Après avoir été abandonnés longtemps, les bains de virage-fixage furent de nouveau utilisés au moment de l'apparition des papiers aux émulsions de chlorocitrate d'argent à cause de la difficulté de traiter ces papiers par les virages-fixages séparés à réaction alcaline préparés depuis un temps un peu long.

Depuis l'apparition des papiers au chlorocitrate d'argent, de nombreuses formules de virage et fixage combinés ont été indiquées, mais jusqu'ici on n'avait pas étudié les réactions complexes auxquelles peut donner lieu le mélange des diverses substances entrant dans leur composition. En outre, les phénomènes qui se produisent lors du contact de l'image sur papier avec le virage-fixage, bien qu'ayant été l'objet d'un certain nombre d'hypothèses, n'avaient pas été jusqu'ici vérifiés expérimentalement. Le but du présent travail a été d'élucider ces deux parties bien distinctes de l'emploi des virages-fixages.

Dans la première partie de cette étude, nous examinerons donc la nature des réactions qui peuvent prendre naissance au sein des mélanges viro-fixateurs indépendamment de l'action qu'ils peuvent exercer sur les épreuves photographiques.

Dans la deuxième partie nous étudierons les phénomènes qui se produisent dans l'opération du virage-fixage proprement dite, consistant à mettre l'image photographique en contact avec la solution viro-fixatrice.

PREMIÈRE PARTIE. — *Nature des réactions qui peuvent prendre naissance en mélangeant les réactifs utilisés dans le virage et le fixage combinés.*

Afin de ne pas compliquer l'étude de ces réactions nous nous sommes contentés d'examiner l'emploi des réactifs utilisés le plus couramment dans la préparation des virages-fixages combinés. Nous avons pris pour type le viro-fixateur Lumière qui renferme seulement quatre éléments : *Hyposulfite de soude* — *Alun* — *Acétate de plomb* — *Chlorure d'or*.

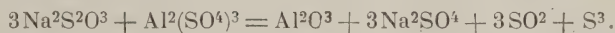
(1) MERCIER, *Virages et fixages*, 1892. Gauthier-Villars, éditeurs.

Nous étudierons successivement les réactions suivantes :

- Action de l'hyposulfite de soude sur l'alun ;
- Action de l'hyposulfite de soude sur l'acétate de plomb ;
- Action de l'hyposulfite de soude sur le chlorure d'or ;
- Action de l'alun sur l'acétate de plomb ;
- Action de l'alun sur le chlorure d'or ;
- Action de l'acétate de plomb sur le chlorure d'or.

Action de l'hyposulfite de soude sur l'alun.

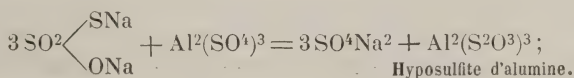
L'alun agit comme le sulfate d'alumine, il nous suffira donc d'examiner l'action de ce corps. On sait qu'à l'ébullition l'hyposulfite de soude précipite complètement l'alumine du sulfate d'alumine, d'après l'équation :



Si pour préparer le virage-fixage, on fait bouillir pendant un temps suffisant la solution d'hyposulfite de soude avec l'alun, on peut donc arriver à décomposer, par l'hyposulfite de soude en excès, la totalité de l'alun et le rôle de ce dernier corps devient alors illusoire. Dans les formules de préparation du virage-fixage, on recommande de dissoudre l'hyposulfite de soude et l'alun dans l'eau bouillante, puis de laisser refroidir. Dans ces conditions la décomposition du sulfate d'alumine en alumine et acide sulfurique est incomplète, et il reste donc une certaine quantité d'alun non décomposé.

Si l'on dissout les réactifs à froid, comme dans l'emploi du virage-fixage sec, la réaction est vraisemblablement toute différente. Elle paraît comprendre alors 3 phases :

1° Le sulfate d'alumine donne avec l'hyposulfite de soude du sulfate de soude et de l'hyposulfite d'alumine d'après l'équation

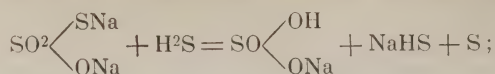


2° L'hyposulfite d'alumine corps très instable, est décomposé lentement au contact de l'eau en donnant du sulfate d'alumine et de l'hydrogène sulfuré



3° Enfin cet hydrogène sulfuré en présence d'un excès d'hypo-

sulfite de soude décompose ce dernier très lentement en donnant du bisulfite de soude, du sulfure acide de sodium et du soufre



4° Il faut tenir compte également de la réaction qui se produit, lorsque l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré formés dans les réactions précédentes sont en présence l'un de l'autre. Ces corps réagissent l'un sur l'autre, pour donner naissance à de l'acide pentathionique d'après l'équation



Cet acide pentathionique réagit sur l'hyposulfite de soude et donne du pentathionate de soude et de l'hyposulfite acide de sodium, qui se décompose de nouveau en acide sulfureux et en hydrogène sulfuré.

5° Le sulfate d'alumine est donc constamment régénéré et peut décomposer théoriquement une quantité indéfinie d'hyposulfite de soude, mais, en réalité, toutes ces réactions mettant en présence des affinités chimiques, très faibles, ne se produiront que très lentement.

De plus, la petite quantité de bisulfite formée a un effet retardateur assez considérable sur cette décomposition. C'est par ces réactions que l'on explique pourquoi les virages-fixages contenant de l'hyposulfite de soude et de l'alun déposent pendant longtemps du soufre et ne perdent pas néanmoins leurs propriétés de durcir la gélatine. Le sulfate d'alumine se trouve, en effet, régénéré et le bisulfite d'alumine qui, peu à peu, prend naissance par l'action du bisulfite de soude sur le sulfate d'alumine a les mêmes propriétés tannantes que celui-ci.

Le bisulfite de soude étant sans action sur l'hyposulfite de soude, il tend à s'établir dans la liqueur un équilibre chimique de sorte que, au bout de cinq à six jours environ, la quantité de soufre déposée qui correspond à peu près au 1/5 de la quantité théorique paraît être maximum (1).

C'est également à la production lente d'hydrogène sulfuré, surtout dans le virage préparé à froid, qu'il faut vraisemblablement attribuer la formation de petites quantités de sulfure de plomb, qui

(1) SEYEWETZ et CHICANDARD, Sur les réactions eugendrées par la décomposition de l'hyposulfite de soude dans le fixage des images photographiques (*Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 11).

se déposent dans les virages-fixages renfermant du plomb, l'or ne précipitant pas par l'hydrogène sulfuré en présence d'hyposulfite de soude.

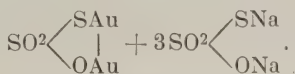
Ces phénomènes étant très complexes, nous ne pouvons confirmer d'une façon absolue que les choses se passent comme nous l'avons indiqué; mais nos hypothèses s'accordent avec les connaissances chimiques actuelles et avec la présence dans le virage des produits que nous y avons rencontrés.

Action de l'hyposulfite de soude sur l'acétate de plomb.

L'hyposulfite de soude réagit sur l'acétate de plomb pour donner de l'hyposulfite de plomb insoluble dans l'eau qui se dissout dans l'excès d'hyposulfite de soude en formant de l'hyposulfite double de soude et de plomb. Cet hyposulfite double est assez instable à chaud; il se décompose très lentement à la lumière en déposant du sulfure de plomb. A l'ébullition, la décomposition est assez rapide, il se forme également du sulfure de plomb. C'est pour cette raison qu'il ne faut ajouter l'acétate de plomb dans la préparation du virage-fixage qu'après avoir laissé refroidir complètement la dissolution d'hyposulfite de soude et d'alun.

Action de l'hyposulfite de soude sur le chlorure d'or.

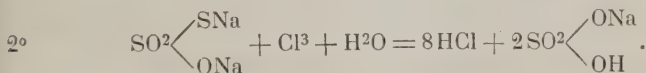
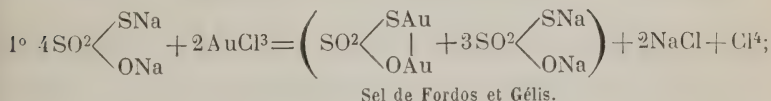
L'hyposulfite de soude réduit immédiatement le chlorure aurique et donne de l'hyposulfite double d'or et de soude connu sous le nom de sel de Fordos et Gélis :



On peut admettre que la réaction a lieu en deux phases.

Dans la première, le sel aurique passe à l'état de sel de protoxyde et il se dégage du chlore.

Dans la deuxième, le chlore réagit sur l'excès d'hyposulfite et donne du sulfate.



C'est vraisemblablement l'hyposulfite double d'or et de soude qui agit comme sel d'or au minimum dans le virage et fixage combinés.

Action de l'alun sur l'acétate de plomb.

L'alun, qu'il ait réagi ou non sur l'hyposulfite de soude, se comporte simplement comme un sulfate et donne avec l'acétate de plomb du sulfate de plomb; ce corps se dissout dans l'excès d'hyposulfite de soude en formant l'hyposulfite double de plomb et de soude.

Dans le cas où la réaction de l'alun sur l'hyposulfite de soude dégage de l'hydrogène sulfuré, comme cela se produit à la longue dans le virage préparé à froid, le plomb se transforme en sulfure de plomb.

C'est pourquoi, si l'on veut parer à cet inconvénient éventuel, il est rationnel d'augmenter la teneur normale en acétate de plomb dans les mélanges secs destinés à préparer les virages à froid, sans quoi ils perdent lentement les propriétés dues à la présence du plomb.

Action de l'alun et de l'acétate de plomb sur le chlorure d'or.

On peut admettre que l'alun est sans action sensible sur le chlorure d'or; quant à l'acétate de plomb il peut donner du chlorure de plomb, mais celui-ci est soluble dans l'excès d'hyposulfite de soude et forme comme le sulfate de plomb, de l'hyposulfite double de plomb et de soude. Nous verrons plus loin que ce sel double est le composé de plomb grâce auquel l'argent de l'image peut subir l'influence du plomb.

Conclusions.

En résumé, nous voyons que les corps qui prennent naissance lorsqu'on met en présence les divers éléments du virage sont multiples.

D'après ce qui précède, on peut donc admettre vraisemblablement, qu'indépendamment des réactifs employés pour sa préparation, le bain de virage fixage renferme en dissolution les composés suivants : sulfate d'alumine, sulfate de soude, chlorure de sodium, acétate d'alumine, acétate de potasse et de soude, hyposulfite d'or et de soude, hyposulfite double de soude et de plomb, bisulfite de soude, sulfure acide de sodium et pentathionate de soude.

DEUXIÈME PARTIE. — *Réactions qui se produisent quand on met en contact les images photographiques sur papier au citrate d'argent avec la solution de viro-fixateur.*

Après avoir étudié l'action des différents éléments du bain de viro-fixateur, nous avons examiné les phénomènes que peut amener l'emploi de ce bain.

Composition de l'image obtenue sur papier au citrate.

Certains auteurs ont affirmé que l'action de la lumière sur le chlorure d'argent donne naissance à un sous-chlorure d'argent insoluble dans l'hyposulfite de soude et l'acide nitrique. MM. Davanne et Girard ont prouvé par des analyses concluantes (1) qu'il ne se forme pas de sous-chlorure, mais de l'argent métallique. Ils ont constaté, en outre, que l'image après fixage se dissout complètement dans l'acide nitrique au $\frac{1}{3}$ à la température de 18 à 20°. Les expériences que nous avons faites pour déterminer la composition de l'image sur papier au citrate confirment en tous points les conclusions de MM. Davanne et Girard.

L'argent résultant de l'action de la lumière sur le chlorure d'argent se trouve-t-il à l'état de précipité très divisé dans la couche gélatinée, ou de combinaison organique avec la gélatine, ou à l'un et à l'autre de ces deux états? C'est une question que l'analyse chimique ne nous permet pas de résoudre.

Nous admettons donc qu'après exposition à la lumière, l'image est formée par l'argent réduit et renferme du chlorure d'argent non décomposé, de l'acide citrique et du citrate d'argent en excès et d'autres sels solubles.

Après avoir été exposé à la lumière, l'épreuve est lavée à l'eau, ce qui élimine la presque totalité des éléments solubles (citrate d'argent et acide citrique). Le virage n'a ainsi qu'à réagir sur l'argent réduit et le chlorure d'argent.

Nous allons chercher à expliquer la formation des réactions produites.

Action de l'hyposulfite de soude.

L'hyposulfite de soude dissout le chlorure d'argent de l'image formant ainsi de l'hyposulfite double d'argent et de soude. Cette dissolution provoque, on le sait, un changement appréciable dans

(1) *Bull. de la Société française de photographie*, 1855, t. 1, p. 288.

la couleur de l'image, qui de rouge violacé devient jaune rougeâtre.

Voici comment MM. Davanne et Girard (1) expliquent ce phénomène : sous l'influence de l'hyposulfite de soude, la gélatine ou l'excipient renfermant les éléments de l'image absorbe de l'eau. La combinaison argentico-organique de l'image peut alors subir une hydratation qui modifie la couleur.

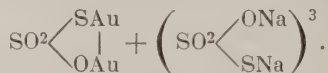
La gélatine pouvant se gonfler à la longue, MM. Davanne et Girard ont montré qu'un séjour prolongé de l'épreuve dans l'eau froide peut amener un changement analogue à celui que produit l'hyposulfite de soude. De plus, les sels à faible réaction alcaline (phosphate de soude, borax) peuvent avoir la même action que l'hyposulfite de soude, bien que moins énergique.

Si l'on fait agir d'une façon prolongée l'hyposulfite de soude sur l'image, celle-ci brunit lentement, peut-être par suite de la formation du sulfure d'argent.

On peut du reste constater qu'une lame d'argent brunit si elle reste longtemps plongée dans une solution d'hyposulfite de soude.

Action de l'hyposulfite double d'or et de soude.

On a vu que sous l'influence de l'hyposulfite de soude, le chlorure aurique du virage-fixage se transforme en sel aureux ; il se forme de l'hyposulfite double d'or et de soude qui a pour formule :



Sous l'influence de l'argent de l'image, ce sel se réduit et l'or se dépose sur l'image pendant que la quantité d'argent équivalente se dissout. Il se dissout donc 1 Ag pour 1 Au, mais la réaction n'est jamais que partielle, comme le prouvent les analyses dont nous donnons plus loin les résultats.

Si l'on immerge une épreuve au citrate d'argent dans l'hyposulfite de soude additionné de chlorure d'or, la réduction du sel d'or par l'argent est très lente et ne donne finalement qu'un ton rougeâtre.

Si l'on introduit un sel de plomb dans la composition du virage-fixage, l'opération du virage se fait rapidement et les tons obtenus sont brun violacé. Nous allons examiner comment agit le sel de plomb dans cette opération.

(1) *Bull. de la Société française de photographie*, t. 5, p. 158.

*Action de l'hyposulfite double de soude et de plomb.
Recherche du rôle du plomb.*

On a vu que le sel de plomb utilisé dans la préparation du virofixateur donne avec l'hyposulfite de soude, de l'hyposulfite double de plomb et de soude.

Nous avons étudié, d'une part, comment le plomb intervient dans l'opération du virage, d'autre part si ce métal entre en même temps que l'or dans la composition de l'image virée.

Si dans la formule habituelle du virage-fixage on supprime le plomb et qu'on emploie seulement l'hyposulfite de soude, l'alun et le chlorure d'or dissous dans l'eau froide, le virage devient très lent. Si l'alun et l'hyposulfite de soude ont été dissous dans l'eau bouillante, le virage est beaucoup plus rapide (nous verrons plus loin pourquoi); mais l'image a un aspect rougeâtre.

1° Influence de la quantité de plomb. — On a constaté qu'une faible quantité de sel de plomb suffit pour agir sur le virage. La présence de 0^{sr},1 d'acétate de plomb dans 1 lit. de virage a déjà une influence sensible. Pour une teneur de 0^{sr},4 à 0^{sr},5 par litre, on obtient le maximum d'effet;

2° Influence de la nature du sel de plomb employé. — Si l'on remplace l'acétate de plomb par une quantité équivalente de nitrate, les résultats sont identiques. On ne peut donc les attribuer à l'action réductrice de l'acide acétique, puisqu'ils sont les mêmes en présence d'un acide oxydant.

En employant le chlorure de plomb, on obtient encore les mêmes résultats. L'oxyde de plomb précipité, mis en suspension dans le virage à l'or, produit un effet marqué, mais les tons sont notablement moins frais et moins noirs que ceux qu'on obtient avec les sels dissous. Si l'on emploie l'oxyde de plomb dissous dans un alcali (plombite alcalin) le virage n'a pas lieu;

3° Influence de l'acidité de la liqueur. — L'introduction du sel de plomb dans le virage-fixage libère une petite quantité d'acide dans la liqueur (voir plus haut). Nous avons étudié l'influence de l'acidité sur le virage-fixage, indépendamment de l'action du plomb. On a dosé l'acidité libre du virage-fixage ordinaire au plomb. Le résultat trouvé pour cette acidité exprimé en acide sulfurique est de 0^{sr},643 par litre. Si l'on neutralise cette acidité par l'ammoniaque ou la soude, on obtient une solution donnant les mêmes résultats que le virage-fixage acide. Si on alcalinise le virage, il devient sans action, probablement par suite de la forma-

tion d'un sous-aurite qui se produit comme avec le chlorure d'or seul (1);

4° *Influence de la présence du sel d'or sur l'action du plomb.* — Pour déterminer si le plomb seul (dans les proportions où il entre dans la composition du viro-fixateur ordinaire) suffit à produire le virage, nous avons essayé de virer des épreuves dans le virage-fixage ordinaire dépourvu d'or. Le virage se produit aussi rapidement, mais l'image obtenue est terne, rougeâtre et n'est pas comparable à celle que donne le virage à l'or;

5° *Mordantage au plomb, puis virage à l'or.* — L'image obtenue précédemment peut être virée à nouveau dans une solution de chlorure d'or. Il semble donc que l'or se dépose après le plomb. On peut en effet supposer que le virage a lieu de la façon suivante : le plomb de l'hyposulfite double de plomb et de soude est déplacé par l'argent, et l'or se dépose ensuite sur l'image à la faveur de ce plomb ;

6° *Déplacement du plomb par l'argent.* — L'hypothèse précédente étant en contradiction avec nos idées sur le déplacement des métaux, nous avons cherché à nous assurer de son exactitude en essayant de déplacer le plomb de ses sels par l'argent (soit sous forme de lame, soit à l'état de précipité). Avec le nitrate, l'acétate, le chlorure de plomb en solution aqueuse, on ne constate pas le moindre dépôt de plomb. Par contre avec l'hyposulfite double de soude et de plomb, tel qu'il est formé dans les virages-fixages, le plomb se dépose facilement. On a laissé deux heures environ une lame d'argent dans une solution d'hyposulfite de soude additionnée d'un sel de plomb. On a pu ainsi caractériser nettement le plomb, ainsi que du soufre en petite quantité (2).

On a laissé de l'argent précipité digérer 2 heures dans un excès d'hyposulfite de soude à 25 0/0 additionné de 2 0/0 d'acétate de plomb. On a dosé le plomb. On a trouvé dans ces conditions que 100 gr. d'argent peuvent fixer 15^{gr},5 de plomb.

Cette quantité est naturellement variable. Elle dépend de l'état de division de l'argent précipité et de la quantité de ce métal mise en contact avec la solution d'hyposulfite double de plomb et de soude.

7° *Recherche de la présence du plomb dans l'image virée.* *Détermination de la composition de l'image.* — Certains auteurs

(1) MERCIER, *Virages et fixages*, 1892, p. 52. Gauthier-Villars, éditeurs.

(2) Le soufre provient sans doute de l'action lente de l'hyposulfite de soude sur l'argent car une lame d'argent plongée dans l'hyposulfite de soude se recouvre à la longue d'une mince couche de sulfure.

prétendent que l'image après virage contient outre l'argent et l'or, du plomb et du soufre. Pour nous en assurer, nous avons étudié la composition de cette image. Nous avons recherché et dosé les éléments de l'image sur papier au citrate d'argent impressionné et viré. Mais le papier lui-même et son couchage introduisent dans l'analyse des causes d'erreurs importantes. C'est pourquoi nos analyses ont été faites sur l'émulsion au chlorocitrate d'argent étendue sur plaques de verre.

L'émulsion a été exposée à la lumière jusqu'à noircissement complet, puis lavée afin d'éliminer les sels solubles. L'émulsion a été mise en contact avec le virage-fixage ordinaire : une partie pendant un temps très court, une partie pendant longtemps. Nous avons examiné si, dans ce dernier cas, on trouve dans l'image plus d'or et moins de plomb, ce qui tendrait à prouver que l'or se substitue au plomb après que ce métal s'est déposé sur l'argent.

L'analyse qualitative des images virées a décelé la présence de l'argent et de l'or, mais dans aucun cas celle du plomb. On a, en outre, pu caractériser le soufre qui se trouve en quantité variable; mais cet élément paraît s'être déposé mécaniquement plutôt que chimiquement.

La présence du soufre est peut-être due à la réaction de la gélatine sur l'hyposulfite ou à la décomposition de ce sel par l'acide citrique incomplètement éliminé par lavage.

En effet l'émulsion au citrate immergée dans le virage-fixage sans avoir subi l'action de la lumière fixe à peu près la même quantité de soufre que si l'exposition à la lumière avait eu lieu.

Pour faire l'analyse quantitative de l'émulsion après virage, on la détache des plaques de verre, on la divise en petits fragments, on la lave jusqu'à ce qu'on ne trouve plus dans l'eau de lavage aucun des éléments du virage. La masse gélatineuse est égouttée, puis on la fait bouillir un quart d'heure environ dans l'acide nitrique ordinaire, étendu de son volume d'eau. On désagrège ainsi la gélatine et on dissout l'argent et le plomb qui peuvent se trouver dans l'image.

L'or et le soufre restent insolubles et sont recueillis sur filtres tarés, lavés et pesés après dessiccation. Par calcination on élimine le soufre, et il reste l'or.

La solution nitrique est traitée par un excès d'acide chlorhydrique en présence d'acétate de soude, puis on la porte à l'ébullition; le chlorure de plomb se dissout dans l'acétate de soude; on filtre pour recueillir le chlorure d'argent que l'on pèse. On évapore aux trois quarts environ le liquide filtré pour chasser l'excès

d'acide. Le résidu est ensuite repris par l'eau ; puis traité par l'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb à l'état de sulfure. On recueille le sulfure sur filtre taré ; on le pèse.

Nous nous sommes préalablement assurés de l'exactitude de cette méthode d'analyse.

Voici les résultats moyens de 4 analyses :

	Argent.	Or.	Plomb.
Image ayant digéré très peu de temps (4 minutes) dans le viro-fixateur.....	81.62 %	18.38 %	néant
Image ayant digéré longtemps (3/4 d'h.) dans le viro-fixateur.....	61.00	39.00	néant

MM. Davanne et Girard dans leur étude sur la composition des images virées et fixées séparément (1), ont fait l'analyse des épreuves virées dans des conditions très variées. Il ont constaté que la proportion d'or qui se substitue à l'argent de l'image varie entre un quart et un cinquième de la quantité d'argent totale. Ils ont montré que, même après avoir laissé 30 heures dans le virage, on ne peut remplacer plus de trois quarts de l'argent par une quantité équivalente d'or. Nos analyses, bien que faites sur l'image virée dans le viro-fixateur, confirment donc celles de MM. Davanne et Girard relatives aux images virées et fixées séparément.

8° *Hypothèse sur le rôle du plomb dans le viro-fixateur.* — On a vu plus haut le rôle curieux du plomb (même employé en très petite quantité) dans le viro-fixateur. D'autre part, l'absence du plomb dans l'image virée semble prouver que ce métal n'intervient qu'indirectement dans l'opération du virage.

Pour expliquer le mode d'action du plomb, on peut supposer qu'il sert d'agent de transport de l'or sur l'argent et se redissout au fur et à mesure que l'or se précipite. Une petite quantité de plomb pourrait donc théoriquement favoriser le dépôt d'une grande quantité d'or.

A l'état où il se trouve dans le viro-fixateur, le plomb paraît être facilement déplacé par l'argent. On peut donc supposer que l'argent de l'image, après s'être recouvert d'une couche de plomb, décompose plus facilement le sel d'or. Il est assez vraisemblable que l'or soit déplacé plus facilement par le plomb que par l'argent, puisque dans la liste de classification des métaux, l'or est plus proche de l'argent que du plomb.

(1) *Bull. de la Société française de photographie.*

Ces hypothèses expliqueraient pourquoi de très faibles quantités de plomb peuvent avoir une action dans le virage-fixage, et pourquoi l'on ne retrouve pas de plomb dans l'image virée.

*Influence de l'alun sur les résultats fournis par
le virage-fixage renfermant de l'or.*

On a reconnu que, si le virage est préparé à froid, l'action de l'alun est limitée à sa propriété tannante bien connue, et le virage ne peut avoir lieu qu'en présence du sel de plomb. Mais si l'on dissout l'alun et l'hyposulfite de soude dans l'eau bouillante (1) et qu'on abandonne le mélange à lui-même jusqu'au lendemain on constate qu'il peut produire le virage en l'absence du plomb.

1° *Influence de l'alun sur les résultats fournis par le virage-fixage ordinaire sans or.* — Dans le cas où le bain de virage-fixage est dépourvu d'or mais renferme le sel de plomb, lorsque l'alun et l'hyposulfite de soude ont été dissous dans l'eau froide, il ne se produit pas de virage appréciable. Si, au contraire, ces réactifs ont été dissous dans l'eau bouillante, on obtient avec le sel de plomb, en l'absence d'or, un virage très net.

2° *Hypothèse relative à l'action de l'alun à chaud sur le virage.* — Pour connaître la cause des résultats précédents, nous avons examiné les réactions auxquelles l'alun peut donner lieu lorsqu'on le met en présence d'une solution bouillante d'hyposulfite de soude.

On sait que dans ces conditions l'alun et l'hyposulfite se décomposent réciproquement en dégageant de l'acide sulfureux. Ce dernier corps réagit à son tour sur l'excès d'hyposulfite de soude avec dégagement d'hydrogène sulfuré d'après l'équation :



L'hydrogène sulfuré en présence d'acide sulfureux donne de l'acide pentathionique.

En ajoutant isolément l'acide sulfhydrique ou l'acide sulfureux à la solution d'hyposulfite de soude, on n'obtient pas les mêmes résultats qu'avec l'alun et l'hyposulfite dissous dans l'eau bouillante. Nous avons pensé que l'action du mélange d'alun et d'hyposulfite de soude est probablement due à l'acide pentathionique provenant de l'action de l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré.

(1) Dans les conditions où se fait le virage, la décomposition n'est pas complète; il reste de l'alun non décomposé. En effet, on dissout les réactifs dans l'eau bouillante, puis on arrête l'ébullition dès que la dissolution est complète.

3° *Emploi de l'acide pentathionique.* — Pour vérifier l'hypothèse précédente, on a pris un bain de virage-fixage ordinaire dépourvu de plomb et un autre dépourvu d'or. Dans ces deux bains nous avons remplacé la solution d'alun et d'hyposulfite dans l'eau bouillante par une solution aqueuse d'acide pentathionique obtenue par l'action de l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré.

Avec 10 cc. d'une solution d'acide pentathionique à 10° B. pour 1 litre de virage, nous sommes arrivés dans les deux cas aux mêmes résultats qu'avec l'alun et l'hyposulfite de soude.

Ce résultat semble vérifier notre hypothèse.

4° *Emploi du pentathionate de plomb à la place de l'acide pentathionique et d'un sel de plomb.* — Nous avons tenté une autre modification au virage-fixage : en remplaçant l'acide pentathionique et le sel de plomb par une quantité équivalente de pentathionate neutre de plomb. Les résultats sont restés les mêmes. En augmentant notablement la teneur de la solution en pentathionate de plomb, on obtient des virages-fixages sans or, qui donnent des tons aussi beaux que le virage-fixage ordinaire. Ces virages, additionnés de chlorure d'or, donnent des virages plus actifs que le virage-fixage ordinaire.

Nous avons consacré à ces virages une étude spéciale.

Remplacement du plomb par divers métaux dans le virage-fixage.

Pour voir si d'autres métaux peuvent jouer le même rôle que le plomb en favorisant le dépôt de l'or sur l'argent, nous avons remplacé l'acétate de plomb par les nitrates ou les acétates des divers métaux. L'étain, à l'état de sel au minimum, nous a seul donné des résultats comparables à ceux qu'on obtient avec le plomb, et son action se manifeste d'une façon toute spéciale. En effet, si l'on remplace l'acétate de plomb par le chlorure stanneux, le virage se produit, mais seulement après un lavage prolongé. Les noirs sont plus foncés qu'avec le virage ordinaire, les blancs ne sont pas purs, ils restent légèrement teintés en jaune.

Ce virage, ne se produisant que sous l'influence d'un lavage prolongé, constitue un phénomène curieux. Pour l'expliquer, on peut supposer que le chlorure stanneux, retenu par la gélatine, est dissocié par l'eau de la couche gélatinée. Il se formerait du protoxyde d'étain hydraté, qui réagirait à la longue sur le chlorure aureux insoluble, fixé par l'argent transformé en chlorure.

La réaction est analogue à celle du renforcement au bichlorure

de mercure et donne le précipité, bien connu, de pourpre de Cassius.

Il est possible que l'élimination de l'hyposulfite de soude soit nécessaire pour produire cette réaction.

Avec l'étain et l'or on peut donc obtenir des tons de virage aussi noirs et même plus noirs qu'avec le plomb et l'or, mais les images sont moins fraîches et les blancs moins purs.

En remplaçant le plomb du virage-fixage à l'or par divers autres métaux, on obtient des virages peu actifs et sans intérêt. En effet avec les uns, les demi-teintes sont rongées, avec les autres, le virage est incomplet et on ne peut dépasser le ton rouge brun.

*Suppression du plomb et introduction d'acides
dans le virage-fixage.*

Nous avons examiné les résultats qu'on obtient en remplaçant le plomb du virage-fixage ordinaire à l'or par un acide employé en quantité variable. On sait, en effet, que la liqueur est inactive quand elle ne contient pas de plomb, mais elle produit un virage lent quand on la laisse digérer quelque temps avec une quantité suffisante d'un acide quelconque. Le bain est d'autant plus actif qu'il contient un plus grand excès d'acide, jusqu'à une limite déterminée. Pour observer l'action de l'acide sur les résultats du virage, il faut avoir laissé l'acide en contact avec le liquide pendant 24 heures environ, ou avoir maintenu quelque temps l'ébullition.

Les quantités d'acide nécessaires pour 1 litre de virage-fixage sont les suivantes :

Acide chlorhydrique ordinaire.....	75 ^{cc}
— sulfurique concentré.....	12
— acétique à 10 %.....	100

En employant ces quantités, on obtient d'assez beaux tons de virage, mais les épreuves manquent de fraîcheur et les demi-teintes claires sont toujours légèrement rongées. Si l'on dépasse les proportions indiquées ci-dessus, on peut obtenir des tons un peu plus noirs qu'avec le virage ordinaire, mais les défauts précédemment signalés sont encore accentués,

1° *Hypothèse relative à l'action des acides sur le virage-fixage.*
— L'action des acides sur l'hyposulfite de soude donne naissance à de l'acide sulfureux. Nous avons pensé que l'activité des virages-fixages où un excès d'acide remplace le sel de plomb, est peut-être due à la présence de cet acide sulfureux. Pour s'en assurer, on

peut introduire dans le virage un excès d'acide sulfureux ou de bisulfite de soude. On constate alors que contrairement à notre hypothèse, ces substances n'ont aucune action sur le virage-fixage.

2° *Action de l'hydrogène sulfuré et des sulfures alcalins.* — L'acide sulfureux en réagissant sur l'hyposulfite de soude donne naissance à de l'hydrogène sulfuré et à des sulfures alcalins.

Si l'on introduit dans le virage-fixage sans plomb des quantités croissantes d'hydrogène sulfuré et de sulfhydrate d'ammoniaque, ces corps modifient la couleur de l'image; mais les épreuves ainsi obtenues sont ternes et les fonds présentent des taches brunes. Cet accident se produit même si l'on ajoute la quantité minimum de sulfhydrate d'ammoniaque nécessaire pour constituer le virage.

3° *Action du chlorure de sodium en excès sur le virage-fixage sans plomb.* — L'activité du virage-fixage à l'or sans plomb sous l'influence d'un excès d'acide n'est donc pas due à l'acide sulfureux ni à l'hydrogène sulfuré. Pour rechercher si on peut l'attribuer à la grande quantité de chlorure de sodium dissoute dans la liqueur, on a dissous du chlorure de sodium jusqu'à saturation dans le virage-fixage sans plomb.

La solution ainsi obtenue vire lentement l'épreuve, mais les résultats sont très différents de ceux que produit le virage avec excès d'acide dont nous avons indiqué la composition.

Les autres chlorures alcalins se comportent comme le chlorure de sodium.

4° *Cause probable de l'activité du virage-fixage en présence d'un excès d'acide. Action de l'acide pentathionique.* — L'activité du virage-fixage sans plomb additionné d'un excès d'acide n'est due à aucune des causes précédentes, comme nos expériences l'ont prouvé.

Nous avons pensé qu'il faut peut-être l'attribuer à l'action simultanée de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré qui donne naissance à de l'acide pentathionique. On a déjà vu, en effet, que cette substance est la cause déterminante de l'activité des virages-fixages sans or préparés à chaud avec l'alun et l'hyposulfite de soude.

5° *Hypothèse sur l'action des sels alcalins en excès remplaçant le plomb.* — Pour expliquer le virage qu'on obtient en remplaçant le plomb par un excès de sels alcalins, on peut supposer que ces corps tendent à gonfler la gélatine et à augmenter sa perméabilité. Le liquide pénétrant plus facilement dans la couche, le virage est par suite accéléré.

Du reste, la tonalité des images obtenues avec ces virages diffère notablement de celle qu'on obtient en présence du plomb ou des acides en excès.

Conclusions.

En résumé, l'étude précédente nous a montré le rôle des divers réactifs entrant dans la composition du virage-fixage.

1° L'hyposulfite de soude n'a pas seulement pour rôle de dissoudre le chlorure d'argent. On peut supposer qu'il agit aussi sur le sel d'or et sur le sel de plomb pour donner des hyposulfites doubles qui deviennent les agents actifs du virage.

2° Nous avons pu mettre en évidence l'action si curieuse du plomb, et montrer par quelle suite de phénomènes elle arrive à se produire. En examinant les propriétés des autres métaux, on a vu que le plomb n'est pas seul capable de jouer ce rôle, mais qu'il donne pratiquement les meilleurs résultats.

3° L'analyse des images virées dans le virage-fixage tend à montrer que le plomb n'entre pas dans leur composition, contrairement aux hypothèses de divers auteurs.

4° Nos expériences tendent à déterminer le rôle de l'alun dans le virage-fixage, indépendamment de son action tannante sur la gélatine. En effet, elles semblent prouver que, en dissolvant l'alun et l'hyposulfite de soude dans l'eau bouillante, on obtient l'acide pentathionique dont nous avons montré l'action probable.

5° Enfin nos expériences tendent à prouver que si l'on ajoute un excès d'acide au virage-fixage exempt de plomb, on obtient un virage aussi rapide que le virage-fixage au plomb. Ce dernier fait est dû probablement à la formation d'acide pentathionique.

N° 25. — Sur un appareil de chauffage électrique; par M. GUNTZ.

Ayant eu besoin, pour mes recherches, de chauffer des tubes de porcelaine très régulièrement, et d'arriver progressivement à des températures très élevées, après avoir inutilement essayé d'employer des appareils de chauffage au gaz, j'ai cherché à employer le chauffage électrique.

Après de nombreux tâtonnements, je suis arrivé à une solution très simple qui rendra, je crois, de grands services dans les laboratoires pourvus d'électricité.

L'on emploie depuis longtemps dans l'industrie, dans les appa-

reils de chauffage, l'incandescence d'un fil fin de platine isolé à l'amiante ou noyé dans un émail fusible.

Ces enveloppes isolantes présentent le grand inconvénient d'altérer très rapidement le fil de platine, lorsqu'on veut aller à des températures élevées 1200 à 1300°. Il ne faut pas non plus songer à employer des fils de platine de gros diamètre dont l'altération serait moins rapide à cause du prix élevé de ce métal.

J'ai reconnu qu'on pouvait porter sans inconvénient, à très haute température le platine au contact d'aluminate de magnésie ou de chaux et j'ai employé une brasque de l'un ou l'autre de ces mélanges pour enrober le platine et le protéger ainsi contre toute altération.

Ce procédé présente un grand avantage, car il permet de chauffer avec un appareil de forme quelconque : on peut construire ainsi des mouffles pouvant servir aux incinérations, des fourneaux pouvant chauffer à toute température des appareils à électrolyse sans qu'on ait à s'occuper des gaz du foyer et de leur action sur les creusets. On peut même distribuer inégalement la température par un écartement convenable des spires, ou le changement de section du fil, etc.

Voici comment il faut opérer, par exemple, pour construire un appareil chauffant des tubes en porcelaine. Nous commencerons par choisir un tube en terre réfractaire de diamètre et de longueur convenable ; nous appliquerons à l'extérieur en plusieurs fois à la main sur une épaisseur de 3 à 4 mm. une pâte d'aluminate de chaux ou de magnésie, la première couche étant une bouillie très claire de la brasque choisie destinée à humecter le tube. On laisse sécher à l'air cette pâte ; elle est très adhérente et ne se fendille pas. Pour y fixer le fil de platine, on commence par enrouler sur la brasque d'une façon uniforme, une ficelle fine de la longueur du fil de platine que l'on veut employer, puis avec une pointe fine, on trace le long de la ficelle dans la brasque, un sillon très régulier et profond d'un 1/2 millimètre environ, dans lequel on place le fil fin de platine après avoir enlevé la ficelle. Il faut avoir soin de fixer solidement chaque extrémité du fil de platine à un fil de cuivre ou de nickel de 3 mm. de diamètre, convenablement attaché au tube en terre et qui servira de prise de courant. On remet alors par-dessus le fil de platine ; une deuxième couche de 3 à 4 mm. de la même brasque qui enrobe et protège d'une façon complète le fil de platine.

Pour terminer l'appareil, il suffit d'enrouler autour du tube plusieurs couches de toile et de carton d'amiante, lorsqu'on ne veut

pas dépasser 1300°. Dans le cas contraire, on met d'abord une certaine quantité de chaux ou de magnésie, avant la première enveloppe d'amiante.

La brasque d'aluminate de magnésie a été faite avec deux mélanges :

$$\frac{\text{MgO}}{\text{Al}^2\text{O}^3} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{\text{MgO}}{\text{Al}^2\text{O}^3} = 8,$$

l'alumine et la magnésie calcinées ensemble au Perrot, sont pulvérisées et passées au tamis de soie. On agglomère la pâte avec un peu d'eau et un peu d'alumine gélatineuse qui rend la pâte un peu plus plastique, ou avec une solution étendue d'acétate d'alumine.

La brasque d'aluminate de chaux est bien plus facile à travailler. Elle se prépare suivant les indications de Sainte-Claire-Deville en mélangeant : 1 partie d' Al^2O^3 fortement calcinée, 1 partie d' Al^2O^3 provenant d'une calcination incomplète d'alun d'ammoniaque, 1 partie d'aluminate de chaux obtenu en chauffant au rouge, poids égaux de chaux pure et d'alumine.

Il faut avoir soin de prendre des produits ne contenant pas sensiblement de silice.

L'appareil ainsi construit forme un fourneau électrique, qui à l'aide d'une résistance placée dans le circuit, permet d'obtenir la température voulue et de la faire varier à volonté.

Dans l'appareil dont je me sers habituellement, j'ai placé sur le tube un fil fin de platine de 3/10 mm. de diamètre et de 10 mètres de long. L'isolement calorifique produit par l'amiante est assez bon pour pouvoir, l'appareil étant en court-circuit, avec un courant de 3 ampères sous 220 volts, c'est-à-dire une énergie électrique de 660 watts, maintenir une température de 1250° dans le tube de porcelaine. Le prix du kilo-watt étant à Nancy de 0 fr. 30, cela fait une dépense de 0 fr. 198 par heure, c'est-à-dire un chauffage plus économique que le gaz.

A plus forte raison, dans les usines produisant elles-mêmes leur électricité, le prix du chauffage électrique sera bien plus faible encore.

L'appareil ainsi construit est durable, il m'a déjà servi pendant plus de 500 heures sans être altéré.

Il nous reste maintenant à indiquer les précautions à employer pour ne pas mettre le four hors d'usage.

Il faut évidemment ne pas fondre le fil de platine par un courant trop intense, la connaissance de sa température est donc néces-

saire ; on y arrive très simplement en mesurant la résistance électrique du fil de platine qui augmente comme on le sait avec la température et qui est constante pour chaque température.

Il ne faut pas non plus prendre la résistance en fonction de la température qu'on trouve dans les tables des physiciens, car ces nombres se rapportent au platine chimiquement pur qu'on ne trouve pas dans le commerce et que la résistance du platine varie beaucoup avec son degré de pureté.

Il faut mesurer directement la variation de résistance à diverses températures d'un échantillon du fil de platine dont on doit se servir. Voici, par exemple, les résultats d'une expérience sur du fil de platine de $\frac{3}{10}$ mm. de diamètre et de 10 centimètres de longueur.

On met le fil entre deux bornes et l'on mesure simultanément le voltage aux bornes et l'ampérage nécessaires pour porter le fil aux différentes températures :

$$R_0 = 0^{\text{m}}, 226.$$

Volts.	Ampères.	R_t = Résistance.	$\frac{R_t}{R_0}$.	Température.
2,2	3,9	0 ^m , 544	2,48	rouge sombre.
4,5	5,5	0,816	3,60	rouge vif.
6,3	6,7	0,93	4,15	rouge blanc.
7,0	7,0	1,0	4,43	fusion du fil.

On peut aussi une fois pour toutes tarer son appareil en plaçant à l'intérieur une pince thermo-électrique et notant les températures qui correspondent à chaque résistance.

On voit donc que tant que le rapport $\frac{R_t}{R_0} < 4,4$ le fil de platine ne fondra pas, il est cependant prudent de ne pas aller si près de la limite.

Avec du platine iridié j'ai obtenu la fusion du fil pour une variation de résistance $\frac{R_t}{R_0} = 2,90$, c'est-à-dire beaucoup plus petite qu'avec le platine.

On voit donc l'importance de la mesure de $\frac{R_t}{R_0}$ pour le platine dont on se sert.

Si donc à l'aide d'un rhéostat intercalé dans le circuit, on s'arrange de manière à ne jamais dépasser la valeur limite, l'appareil pourra servir indéfiniment.

Il faut toujours mesurer R_t et ne pas croire que pour un appareil déterminé il suffise de ne pas dépasser un ampérage I déterminé une fois pour toute pour ne pas fondre le platine ; l'expérience montre au contraire qu'au commencement on peut employer un ampérage beaucoup plus considérable qu'à la fin ; on peut le montrer facilement.

En effet lorsqu'on est arrivé à un état stationnaire, la chaleur perdue par rayonnement est égale à celle fournie par le courant électrique, or celle-ci est, comme on le sait $= R_t I^2$, or R_t est constante par hypothèse puisqu'on admet l'état stationnaire, donc la chaleur rayonnée sera proportionnelle à I^2 . L'ampérage est donc fonction de l'isolement calorifique de l'appareil ; aussi l'intensité du courant nécessaire pour porter le tube à une température donnée est d'autant plus petite que l'on a employé un isolement calorifique meilleur, et c'est pour cela qu'il faut envelopper le tube de plusieurs couches de toile et de carton d'amiante qui produisent un isolement excellent. Mais il y a aussi une perte de chaleur provenant de l'appareil chauffé. Un tube de fer produit par conductibilité une perte de chaleur beaucoup plus grande qu'un tube de porcelaine, qui lui-même rayonne beaucoup plus qu'un creuset enfermé dans le tube, et c'est ce qui fait qu'un même courant, peut dans le cas du tube de fer porter à peine au rouge le fil de platine, qu'il fond dans le cas du creuset.

La longueur du fil de platine à employer et son diamètre sont fonction de la grandeur de l'appareil, de son isolement calorifique, du voltage électrique dont on dispose, de la température maximum que l'on veut obtenir.

Ainsi, par exemple, avec un des appareils dont je me sers pour les hautes températures, la longueur du fil de platine de 3/10 mm. est de 6 mètres et sa résistance à froid est de $13^{\text{A}},4$. Disposant d'un voltage de 220 volts, je mets en série avec le tube une résistance de 40 Ω . Le courant qui passe au commencement est :

$$I = \frac{220}{40 + 13,4} = 4^{\text{A}},1,$$

mais l'ampérage baisse rapidement par suite de l'augmentation de résistance du platine. En maintenant $3^{\text{A}},5$ pendant 20 minutes, on porte la température d'un tube de porcelaine de 32 mm. de diamètre extérieur au rouge sombre (650°).

On diminue plus ou moins vite la résistance intercalée dans le courant, suivant la rapidité avec laquelle on veut chauffer. La

température la plus élevée qu'on peut obtenir, s'obtient en mettant l'appareil en court circuit.

Il ne faut pas oublier que lorsqu'on dépasse 1400°, la porcelaine de Bayeux se déforme et met souvent l'appareil hors d'usage en se soudant au tube en terre réfractaire.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur la radioactivité induite par les sels de radium ; P. CURIE et A. DEBIERNE (*C. R.*, t. 133, p. 931 ; 2.12.1901). — Tous les corps deviennent radioactifs quand ils sont enfermés en vase clos, soit avec un sel solide de baryum radifère, soit avec une solution de ce sel, dans ce dernier cas les effets sont plus intenses. Tous les corps placés dans les mêmes conditions dans une même enceinte prennent la même activité induite, et leur rayonnement est identique à celui du radium lui-même. L'activité induite est indépendante de la pression et de la nature du gaz contenu dans l'enceinte.

Les substances phosphorescentes (sulfure de zinc, etc.) deviennent lumineuses quand on les enferme dans un vase clos contenant du radium ; le verre devient phosphorescent par radio-activité induite. Pour des corps situés dans différentes conditions dans une enceinte activante, il semble que leur activité induite est proportionnelle à la grandeur de l'espace libre situé devant elles. Enfin, dans une même enceinte, l'activité induite limite dépend seulement de la quantité de radium introduit à l'état de solution.

R. MARQUIS.

Études sur le radium ; M. BERTHELOT (*C. R.*, t. 133, p. 973 ; 9.12.1901). — L'auteur a étudié la décomposition de l'anhydride iodique I_2O_5 sous l'influence du rayonnement du radium. Dans une série d'expériences faites à 10°, l'anhydride iodique était soumis à l'action de la matière radifère (celle-ci étant enfermée dans un tube de verre plombeux) soit directement, soit en enfermant le tube à radium dans un papier noir ; tout le système était préservé de la lumière extérieure ; l'expérience a duré 7 jours. L'anhydride iodique a manifesté des traces de réduction seulement dans le cas où il était soumis à l'action directe du rayonnement du radium.

Dans une autre série d'essais, la température a été de 100° , et l'action a duré 3 heures, il n'y a pas eu traces de décomposition; le verre (non plombeux dans ce cas) du tube qui contenait la matière radifère est devenu violet par suite de la suroxydation du manganèse. L'auteur fait remarquer que des deux réactions possibles, 1 $^{\circ}$ réduction de l'anhydride iodique (endothermique); 2 $^{\circ}$ oxydation du manganèse du verre (exothermique) c'est la dernière qui a eu lieu.

R. MARQUIS.

Contribution à l'étude des alliages étain-aluminium; LÉON GUILLET (*C. R.*, t. 133, p. 935; 2.12.1901). — En opérant par les procédés de l'aluminothermie, l'auteur a pu isoler deux combinaisons définies, bien cristallisées correspondant à Al^4Sn et $AlSn$.

R. MARQUIS.

Sur les alliages du strontium avec le zinc et le cadmium; Henri GAUTIER (*C. R.*, t. 133, p. 1005; 9.12.1901). En réduisant par le sodium (100 gr.) un mélange (200 gr.) à poids égaux de chlorures de strontium et de zinc, on obtient un alliage ternaire d'où l'alcool absolu enlève le sodium, il reste un alliage contenant de 12 à 14 0/0 de St. Si l'on remplace le chlorure de strontium par l'iode (100 gr. de zinc, 50 gr. de Na, 200 gr. StI^2) on peut isoler un alliage cassant de Zn et St à 18 0/0 de St. L'auteur a cherché à volatiliser le Zn de cet alliage en le chauffant dans le vide, mais St se volatilise en même temps. En substituant au zinc, le cadmium, plus volatil, on obtient un alliage à 18-20 0/0 de St qu'on peut enrichir, en le chauffant à $250-300^{\circ}$ dans le vide pendant une journée, jusqu'à 45 0/0 de St. Ce dernier alliage est altérable à l'air, il décompose l'eau en laissant un résidu de cadmium; il réagit sur le soufre fondu, le phosphore au rouge, le chlore et l'iode; enfin il absorbe l'hydrogène en donnant un hydrure de strontium StH^2 que l'on peut isoler en volatilisant le cadmium dans le vide.

R. MARQUIS.

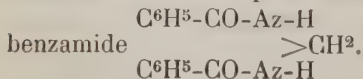
Sur le strontium métallique et son hydrure; GUNTZ (*C. R.*, t. 133, p. 1209; 23.12.1901). — Dans cette note préliminaire, l'auteur indique que l'amalgame de strontium, obtenu par électrolyse de $SrCl^2$ en sol. aqueuse avec une cathode de Hg, perd tout son mercure quand on le chauffe dans le vide, en laissant du strontium. Lorsqu'on chauffe l'amalgame de Sr dans un courant d'H, il se forme un hydrure SrH^2 , mais on peut difficilement transformer tout l'amalgame en hydrure, car ce dernier fond et empêche l'action de l'hydrogène.

R. MARQUIS.

Études sur la tyrosinase; C. GESSARD (*Ann. de l'Institut Pasteur*, t. **15**, n° 8, p. 593; août 1901). — L'action d'une solution de tyrosinase sur une solution de tyrosine peut se diviser en deux phases : une de coloration allant du rose au rouge grenat et une autre de précipitation sous l'influence des sels naturellement contenus dans les solutions. Les sels alcalino-teneux et ceux de magnésie agissent plus fortement que les alcalins. Les sels sont aussi capables de retarder la phase de coloration et cela proportionnellement à la quantité ajoutée, le retard a été de 9 jours pour une dose de 0^{gr},05 de phosphate d'ammoniaque dans 2 cc. d'une solution de tyrosine à 0,05 0/0. L'alcalinisation agit aussi très énergiquement. Les sérums de différents animaux, le blanc d'œuf de poule ont également donné de forts retards. On peut augmenter ce pouvoir du sérum au moyen d'injections de tyrosine. L'auteur en opérant sur le lapin, a obtenu un sérum qui, à la dose de 3 gouttes retardait la coloration de 2 jours, alors que 12 gouttes de sérum primitif laissaient la coloration apparaître dans les 24 heures.

C. HEUPEL.

Sur le chlorobenzoate et le dibenzoate de méthylène; Marcel DESCUDÉ (*C. R.*, t. **133**, p. 1213; 23.12.1901). — L'auteur a déjà indiqué le mode de préparation de ces composés. (*Voy. Bull.*, t. **25**, p. 975). Le chlorobenzoate de méthylène est liquide et bout à 120-122° sous 12 mm., sa densité à 20° est 1,236; il peut être transformé en dibenzoate en le chauffant à 150° avec du benzoate de K. Le dibenzoate, traité par l'ammoniac sec, donne du méthylènedi-



R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 14 FÉVRIER 1902.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. VILA (Antony), préparateur à l'Institut Pasteur, 243, boulevard Raspail.

Est proposé pour être membre résident :

M. COUSIN, pharmacien en chef de l'hôpital Hérold, présenté par MM. BÉHAL et MOUREU.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. LEVERATTO (Vincent), étudiant en chimie à l'Académie de Neuchâtel (Suisse), présenté par MM. Henri RIVIER et HERMANN DE PURY;

M. R. BOUCHETAL DE LA ROCHE, licencié ès-sciences physiques, 40, rue Victor-Hugo, à Lyon, présenté par MM. CAZENEUVE et SEYEWETZ;

M. B. WILLARD RISING, professeur à l'Université de Berkley (Californie), actuellement, 3, rue de Bagneux, à Paris, présenté par MM. HALLER et BOUVEAULT;

M. LAURENT (Félix), pharmacien de 1^{re} classe, 5, passage d'Orléans, à Neuilly-sur-Seine, présenté par MM. DEFACQZ et LEBEAU.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le *Dictionnaire de chimie industrielle* (t. III, 31^e fasc.), de MM. Villon et Guichard;

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach; e
Die verkettung der Kohlenstoff atome in den paraffinen, de
Losanisth.

MM. BOUGAULT, CHARABOT et DEBIERNE ont adressé leurs remerciements au Conseil et à la Société pour les prix qui leur ont été décernés.

M. CHARABOT a adressé au Conseil la lettre suivante :

« Monsieur le Président,

« J'ai l'honneur de vous prier de bien vouloir faire agréer à Messieurs les membres du Conseil, mon témoignage de profonde reconnaissance pour la distinction qu'ils viennent d'accorder à mes modestes travaux.

« Il me serait très agréable que la somme de 500 francs, montant du prix qui m'a été décerné, fût acquise à la Société chimique pour recevoir telle affectation qu'il plairait au Conseil.

« Veuillez croire, Monsieur le Président, à ma vive gratitude et à ma respectueuse considération.

« CHARABOT. »

M. le Président remercie M. Charabot au nom du Conseil et de la Société.

MM. CHARABOT et HÉBERT communiquent leurs recherches sur l'étude des modifications chimiques subies par les plantes soumises à l'influence du chlorure de sodium, sel défavorable à la végétation. Opérant sur la menthe poivrée et analysant à différentes époques de la croissance, d'une part, la matière sèche, la matière organique et les cendres, d'autre part, les divers composés terpéniques, et en effectuant ces mêmes déterminations sur la plante n'ayant reçu aucune addition, les auteurs ont constaté :

1° Que chez les plantes, cultivées normalement ou au chlorure de sodium, la proportion relative d'eau diminue dans ces dernières tandis que celle de matière organique augmente;

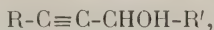
2° Que ces variations sont plus considérables chez les plantes chlorurées;

3° Que la plante cultivée au chlorure de sodium élabore une huile essentielle plus riche en éthers et plus pauvre en menthone que celle obtenue en culture normale.

M. AUGER, en étudiant la préparation des arsénioglycérates a constaté qu'ils ne peuvent pas exister en solution aqueuse et que l'on ne peut les obtenir que par la voie sèche.

En faisant réagir l'oxyde de méthylarsine en présence de soude sur l'iodure de méthyle, il a obtenu le cacodylate de sodium. L'oxyde de cacodyle, en présence d'un alcali, réagit de même sur l'iodure de méthyle en fournissant l'oxyde de triméthylarsine.

MM. Ch. MOUREU et DESMOTS, exposent une méthode générale de synthèse d'alcools secondaires à fonction acétylénique :



qui consiste à condenser les carbures acétyléniques vrais $R-C\equiv CH$ avec les aldéhydes $R'-CHO$. Leurs expériences ont porté sur quatre carbures et sur six aldéhydes. Ils décrivent la préparation et les propriétés de 10 alcools acétyléniques, tous composés nouveaux, qui sont les premiers alcools secondaires acétyléniques connus.

M. LEBEAU fait connaître plusieurs modes de préparation et les propriétés d'un nouveau composé, l'antimoniure de lithium. Ce corps qui répond à la formule $SbLi^3$, est une substance cristallisée d'un gris ardoise, possédant un point de fusion beaucoup plus élevé que celui de ses éléments constitutants. Il est soluble dans l'ammoniaque liquide, sous lequel il donne le composé $SbLi^3AzH^3$.

M. P. BRENANS établit la constitution du triiodophénol et du diiodophénol obtenus, avec l'orthoiodophénol, dans l'action de l'iode sur le phénate de soude en suspension dans le sulfure de carbone.

Le dérivé triiodé est le composé $OH-C^6H^2-I^3$ (1.2.4.6). Le diiodé a été transformé, par la réaction de Reimer, en aldéhyde paraoxybenzoïque diiodé $(COH)(OH)-C^6H^2-I^2$ (1.4.3.5), et avec l'iode et l'oxyde de mercure en triiodophénol $OH-C^6H^2-I^3$ (1.2.4.6), ce qui démontre que ce phénol diiodé est $OH-C^6H^3-I^2$ (1.2.6).

L'auteur a préparé quelques éthers-oxydes du diiodophénol (1.2.6) : les éthers méthyl, éthyl, propyl, isopropyl, allyl et benzylphényliques diiodés.

Dans l'action de l'acide azotique fumant ($D=1,478$), sur ce diiodophénol, M. Brenans a obtenu le paranitrophénol diiodé $OH-C^6H^2-AzO^2-I^2$ (1.4.2.6), accompagné du nitrophénol monoiodé $OH-C^6H^3-AzO^2-I$ (1.2.6), fusible à 140° et non à $90-91^\circ$; comme l'a cru M. Busch, qui l'a considéré comme l'isomère (1.2.5), il décrit les éthers méthylque et acétique de ces deux nitrophénols iodés. Dans certaines conditions l'action de l'acide azotique sur ce phénol diiodé fournit l'acide picrique. Sous l'influence de ce réactif, l'éther méthylphénylique diiodé (1.2.6), donne naissance surtout au côm-

posé $\text{CH}_3\text{-O-C}^6\text{H}_2\text{-AzO}^2\text{-I}^2$ (1.4.2.6) ; l'orthoiodophénol donne, avec l'orthoiodophénol nitré $\text{OH-C}^6\text{H}_2\text{-AzO}^2\text{-I}$ (1.2.6) précédent, l'orthoiodophénol nitré $\text{OH-C}^6\text{H}_2\text{-AzO}^2\text{-I}$ (1.4.2).

L'auteur a préparé les éthers méthylique et acétique de ce dernier composé. Le corps auquel M. Busch a attribué cette formule de constitution est en réalité le diiodoparanitrophénol $\text{OH-C}^6\text{H}_2\text{-AzO}^2\text{-I}^2$ (1.4.2.6), obtenu avec le diiodophénol. L'action de l'acide azotique sur l'ortho-iodophénol fournit aussi, dans des conditions spéciales, l'orthoiodophénol dinitré $\text{OH-C}^6\text{H}_2\text{-(AzO}^2\text{)}^2\text{-I}$ (1.4.6.2).

MM. LEIDIÉ et QUENNESSEN ont étudié l'action exercée par le bioxyde de sodium sur les métaux du platine sous l'influence de la chaleur. Les propriétés des oxydes ainsi obtenus leur ont servi à établir une marche systématique qui permet de reconnaître et de différencier ces métaux. Leur méthode est particulièrement avantageuse quand les réactions habituelles des dissolutions sont masquées, comme, par exemple, dans le cas des dérivés ammoniés de ces métaux.

M. BÉHAL présente deux notes de M. Carré sur l'éthérification de l'acide phosphoreux par la glycérine et le glycol et sur les éthers phosphoreux donnés par la réaction du trichlorure de phosphore sur la glycérine et le glycol, et deux notes de M. Favrel sur quelques hydrazones.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU MERCREDI 19 FÉVRIER 1902.

Les membres de la Société chimique de Paris, section de Nancy, se sont réunis à l'Institut chimique, dans l'amphithéâtre d'électrochimie, le mercredi 19 février 1902 à 4 heures du soir.

Communications.

M. ARTH. — *Action de l'aluminate de baryte sur le sulfate de chaux dissous.*

M. Arth a étudié ce qui se passe lorsqu'on fait agir une solution d'aluminate de baryum sur une solution de sulfate de calcium, afin

d'expliquer comment il se fait que ce désincrustant peut précipiter, dans certaines conditions, une quantité de sulfate supérieure à celle qui correspond à la dose de baryte employée.

Le phénomène est dû à la formation d'une certaine quantité de sulfo-aluminate de calcium, précipité en même temps que le sulfate de baryum, et dont la proportion varie avec les conditions de l'expérience.

M. GUNTZ. — *Sur l'hydrure de strontium et les conditions de préparation du strontium.*

M. Guntz en étudiant l'hydrure de strontium, a mesuré les tensions de dissociation de ce composé qui commence à se décomposer vers 900° et dont la tension de dissociation est de 760 mm. aux environs de $1,300^{\circ}$.

Il a mesuré également la chaleur de formation de ce composé dont les propriétés expliquent les résultats contradictoires obtenus jusqu'à ce jour en chauffant l'amalgame de strontium dans l'hydrogène.

MM. J. MINGUIN et GRÉGOIRE DE BOLLEMONT. — *Variation du pouvoir rotatoire dans les éthers bornyliques.*

MM. Minguin et Grégoire de Bollemont, en partant d'un α -camphol gauche $\alpha_p = -38^{\circ}$, ont préparé une série d'éthers bornyliques d'acides gras saturés et de leurs dérivés halogénés.

Ils ont trouvé que le pouvoir rotatoire dans une série homologue est très approximativement inversement proportionnel au poids moléculaire.

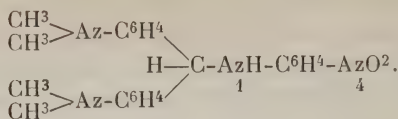
MM. A. GUYOT et GRANDERYE. — *Sur les produits de condensation de l'hydrol de Michler avec les amines primaires aromatiques à position para occupée.*

MM. A. Guyot et Granderye présentent les résultats de leurs recherches sur la condensation de l'hydrol de Michler avec la p.-nitraniline, l'acide sulfanilique et la p.-phénylènediamine.

Ayant en vue l'obtention des composés du triphénylméthane avec groupement amidé en *ortho*, ils pensaient que, la position *para* occupée, la condensation se ferait normalement en milieu chlorhydrique dilué. Il n'en est rien.

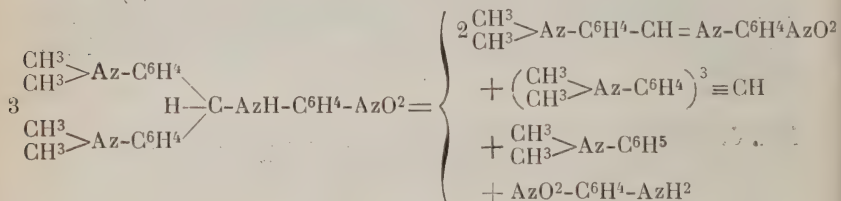
Avec la p.-nitraniline, la condensation est rapide et se fait au bain-marie; ils ont obtenu en premier lieu un corps bien cristal-

lisé, fondant à 182°, soluble en bleu dans l'acide acétique glacial, et qu'ils ont reconnu être la phényl-leucauramine p.-nitrée (1)



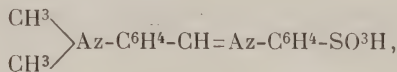
En continuant à chauffer, un nouveau composé, la p.-diméthylamidobenzylidène-aniline p.-nitrée, prend naissance. Sa constitution a été bien établie par la nature de ses produits de décomposition, et sa synthèse au moyen de l'aldéhyde p.-diméthylamidobenzoïque et de la p.-nitraniline.

En même temps, il se forme de la p.-nitraniline, de la diméthylaniline et la leucobase du violet cristallisé provenant sans doute, de l'action de la diméthylaniline sur la phényl-leucauramine p.-nitrée (2).



On peut voir que, contrairement à ce qui se présente d'abord à l'esprit, la formation du composé benzylidénique, n'est pas due à la p.-diméthylamidobenzaldéhyde qui aurait pu provenir de la scission de l'hydrol (3), mais bien à l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur la phényl-leucauramine p.-nitrée.

L'acide sulfanilique donne, sans passer par l'intermédiaire leucauramine, la p.-diméthylamidobenzylidène-aniline p.-sulfonée



qui se scinde sous l'influence des alcalis en p.-diméthylamidobenzaldéhyde et en acide sulfanilique.

On trouve dans la même réaction de la diméthylaniline, la leucobase du violet hexaméthylé et un corps qui se forme en très

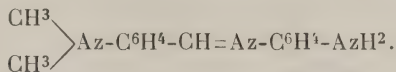
(1) Réceimment obtenue par R. Möhlau et M. Heinze (*D. ch. G.*, 1902, t. 25, p. 1 et 368).

(2) D. R. P. n° 64-270.

(3) H. WEIL, *D. ch. G.*, 1894, t. 17, p. 3 et 3316.

petite quantité, peut-être le produit de condensation normal. L'étude en est réservée.

Dans des conditions identiques, avec la p.-phénylènediamine et le tétraméthylamidobenzhydrol, MM. Guyot et Granderye ont obtenu avec un rendement assez faible, un produit qui n'est autre que la p.-diméthylamidobenzylidène-aniline p.-amidée.



MM. P. Th. MULLER et Ed. BAUER. — *Contribution à l'étude des pseudo-acides.*

MM. P. Th. Muller et Ed. Bauer ont appliqué à un certain nombre de composés oximidés de la série grasse, la méthode optique indiquée par l'un d'eux (*Bull. Soc. chim.*, t. **23**, p. 610; 1900). On étudie la réfraction (et la dispersion) moléculaire de la solution aqueuse du corps et du sel de soude, à la même concentration moléculaire.

Ils ont pu constater que les composés oximidés à tendance acide n'ont pas la même constitution que leurs sels de soude; l'ion jaune a une autre structure que la molécule neutre incolore.

En un mot, ces dérivés oximidés sont des *pseudo-acides*.

Les recherches ont porté sur l'isonitroso-malonate de méthyle, l'acide oximido-cyanacétique, l'isonitroso-acétone, l'isonitroso-camphre, l'isonitroso-acétylacétate d'éthyle et de méthyle.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 26. — Action des hydrates de cuivre sur les dissolutions aqueuses des sels métalliques; par M. Al. MAILHE.

Dans une précédente communication (1) j'ai fait connaître l'action exercée par l'oxyde de mercure sur les dissolutions aqueuses des sels métalliques. Contrairement à ce qu'avait annoncé Rose, j'ai montré que cet oxyde ne déplaçait pas simplement l'oxyde du sel, mais donnait toujours naissance à un sel basique simple ou à un

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1901, t. **25**, p. 786.

sel basique mixte. Je ferai connaître aujourd'hui les résultats similaires obtenus par l'action des hydrates de cuivre sur les solutions aqueuses de divers métaux.

Dans ce travail, j'ai employé deux hydrates de cuivre très bien définis, l'hydrate tétracuivrique obtenu à partir de l'hydrate bleu par déshydratation à 100° , de formule $\text{Cu}_4\text{O}^3(\text{OH})^2$, dont la composition a été établie par M. Paul Sabatier (1) et l'hydrate bleu de Péligot de formule $\text{Cu}(\text{OH})^2$. Dans certains cas j'ai pu obtenir un sel basique mixte par l'emploi de l'oxyde de cuivre CuO .

I. *Sels de zinc*. — L'hydrate brun mis en contact d'une solution peu concentrée de chlorure de zinc s'y change très rapidement en une poudre bleue formée de petits hexagones ou de petites lames ayant la composition d'un chlorure basique mixte de zinc et de cuivre, de formule :



Analyse. — Trouvé : CuO , 52.8 ; Zn , 15.0 ; Cl , 16.5 — calculé : CuO , 53.2 ; Zn , 14.6 ; Cl , 15.9.

A l'ébullition on obtient le même composé bien plus rapidement.

En présence de bromure de zinc soit à froid, soit à l'ébullition, on obtient une poudre verte constituée par des lamelles quadrangulaires se groupant en étoiles à six branches. Leur formule est :



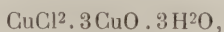
Analyse. — Trouvé : CuO , 45.0 ; Zn , 12.0 ; Br , 29.7 — calculé : CuO , 44.3 ; Zn , 12.2 ; Br , 29.9.

En faisant bouillir longtemps l'oxyde de cuivre avec une solution de bromure de zinc, on obtient un précipité vert cristallin contenant deux molécules d'eau de moins que le précédent.



Analyse. — Trouvé : CuO , 47.0 ; Zn , 13.0 ; Br , 33.0 — calculé : CuO , 47.6 ; Zn , 13.0 ; Br , 32.1.

Ces sels basiques mixtes répondent, à la quantité d'eau près, aux sels basiques de cuivre correspondants



par remplacement d'un atome de cuivre par un atome de zinc.

(1) *Comptes rendus*, 1897, t. 125, p. 101 et 301.

L'action de l'hydrate tétracuvrique sur le sulfate de zinc présente un certain nombre de particularités intéressantes. Le résultat obtenu varie avec la concentration des solutions.

On peut diviser le phénomène en quatre cas bien distincts :

1° Dans une première série de dissolutions de concentrations comprises entre zéro (moins de 1/30 de molécule) et 1/6 de molécule, on obtient plus ou moins rapidement selon la concentration un sel vert-bleu formé par des lamelles hexagonales constamment éteintes, c'est-à-dire appartenant à un prisme hexagonal et parallèle à la face *p*. Ces cristaux sont positifs et leur biréfringence faible. Ils répondent à la formule



Analyse. — Trouvé : CuO, 48.2; ZnO, 16.8; SO³, 17.0 — calculé : CuO, 48.5; ZnO, 16.6; SO³, 16.4;

et correspondent au sulfate tétracuvrique normal.

2° Dans une deuxième série de dissolutions comprises entre une et trois molécules de sulfate de zinc par litre, on obtient toujours un composé vert formé par des prismes allongés appartenant au système quadratique, à biréfringence faible. Ils sont constitués soit par le sel basique mixte :



Analyse. — Trouvé : CuO, 20.8; ZnO, 30.8; SO³, 20.9 — calculé : CuO, 20.4; ZnO, 31.2; SO³, 20.6;

soit par le sel basique mixte :



Analyse. — Trouvé : CuO, 30.5; ZnO, 20.6; SO³, 20.6 — calculé : CuO, 30.7; ZnO, 20.9; SO³, 20.6;

soit par un mélange de ces deux sels isomorphes, où pour la même quantité de SO³ (20.6) on trouve toujours la même somme des oxydes CuO et ZnO, savoir (51.0 à 51.6).

Le sulfate mixte trizincique s'obtient très rapidement vers 50° dans une dissolution contenant trois molécules de sulfate de zinc par litre.

3° Dans une troisième série de dissolutions à concentration comprise entre une et 1/4 de molécule de sulfate par litre, on obtient selon la quantité d'hydrate tétracuvrique que l'on fait réagir, soit

un composé bleu formé par de petits hexagones ayant pour formule

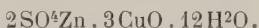


Analyse. — Trouvé : CuO, 39.0 ; ZnO, 19.6 ; SO³, 18.6 — calculé : CuO, 38.8 ; ZnO, 20.0 ; SO³, 19.5 ;

soit un mélange de ce composé et du corps



cristallisé en lamelles quadratiques, soit parfois un composé amorphe du type trimétallique. Mais dès que les dissolutions contiennent une certaine quantité de cuivre, on obtient toujours et exclusivement le sel mixte

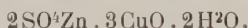


Ce sel qui tend constamment à se produire dans les dissolutions concentrées est l'analogue des sulfates basiques mixtes obtenus à froid avec la plupart des autres métaux.

4° Dans des solutions de concentrations comprises entre 1/4 et 1/6 de molécule, on obtient encore, à une température voisine de 80°, selon la quantité d'hydrate cuivrique réagissant, soit exclusivement le sel tétramétallique



soit un mélange de ce corps et du composé pentamétallique



L'examen microscopique des cristaux permet de suivre très nettement la marche du phénomène.

Nous nous trouvons ici à la limite de formation de ces deux sels, et il suffit d'un peu plus ou d'un peu moins de sulfate de zinc dans les dissolutions pour obtenir l'un ou l'autre de ces composés.

Toutes ces dissolutions contiennent d'autant plus de cuivre qu'elles sont plus concentrées.

Lorsqu'on essaie de faire bouillir de l'hydrate tétracuvrique dans une dissolution de sulfate de zinc, on obtient toujours le sel pentamétallique. Si la solution est très concentrée, il se produit très rapidement (1 ou 2 minutes d'ébullition sont suffisantes).

Ce même sel s'obtient encore cristallisé en lamelles quadratiques par l'ébullition prolongée d'une dissolution de sulfate de zinc avec l'oxyde de cuivre noir.

Dans une dissolution de concentration moyenne d'azotate de

zinc, l'hydrate brun donne à froid, après un temps assez long (plusieurs jours de contact sont nécessaires), un corps vert se présentant sous forme de lamelles clinorhombiques dans lesquelles l'angle des faces m est de $83^{\circ}, 30'$, toujours mélangées à d'autres lamelles hexagonales dérivant des premières par des troncatures sur a . On les voit souvent se grouper en étoiles, particularité que nous retrouverons très souvent avec les autres nitrates mixtes. Ce sel répond à la composition d'un nitrate basique cupro-zincique de formule



Analyse. — Trouvé : CuO, 49.0; ZnO, 17.0; Az²O⁵, 21.0 — calculé : CuO, 49.3; ZnO, 16.8; Az²O⁵, 22.5.

Ce même composé s'obtient avec plus de facilité, si l'on porte le mélange dans un bain-marie à 80° . Il suffit de quelques minutes pour le produire. De plus il s'obtient avec des dissolutions très concentrées supérieures à deux molécules de nitrate de zinc par litre, et avec des dissolutions contenant moins de $1/6$ de molécule.

L'hydrate bleu de Péligot a donné avec les dissolutions des sels de zinc, soit à froid, soit à l'ébullition des précipités amorphes sans intérêt. Il agit cependant pour déplacer une partie de nitrate de zinc, pendant qu'il passe lui-même dans la dissolution.

II. *Sels de nickel.* — L'hydrate tétracuivrique exerce sur les sels de nickel une action à peu près parallèle à celle qu'il exerce sur les sels de zinc.

Au sein d'une solution de chlorure de nickel, cet hydrate se change peu à peu, à froid, en une poudre vert pâle formée de cristaux microscopiques ayant la composition d'un chlorure basique mixte de nickel et de cuivre



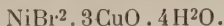
Analyse. — Trouvé : CuO, 54.0; Ni, 13.7; Cl, 16.3 — calculé : CuO, 53.9; Ni, 13.4; Cl, 16.1.

A chaud, la réaction a lieu trop rapidement et l'on obtient un précipité amorphe vert ayant la même composition.

L'hydrate bleu de Péligot donne à froid dans les solutions de chlorure de nickel un précipité vert amorphe dont la composition est la même que celle du précédent.

Dans une solution quelconque de bromure de nickel, l'hydrate brun donne très lentement à froid, plus rapidement vers 60° degrés,

un précipité vert, cristallisé en lamelles quadrangulaires : c'est un bromure mixte de nickel et de cuivre de formule



Analyse. — Trouvé : CuO, 46.0 ; Ni, 11.8 ; Br, 29.8 — calculé : CuO, 45.2 ; Ni, 11.2 ; Br, 30.3.

Ce même composé s'obtient avec une grande facilité sous forme de lamelles toujours groupées en étoiles à six branches, en faisant bouillir l'hydrate tétracuvrique avec la solution de bromure de nickel.

L'action de l'hydrate tétracuvrique sur les solutions de sulfate de nickel, donne très lentement à froid, plus rapidement à 30 ou 40 degrés une poudre verte du type pentamétallique.



Analyse. — Trouvé : CuO, 31.0 ; NiO, 19.5 ; SO³, 20.7 — calculé : CuO, 31.2 ; NiO, 19.6 ; SO³, 20.9.

sous forme de lamelles quadrangulaires allongées. A l'ébullition il produit un composé moins hydraté



Analyse. — Trouvé : CuO, 32.5 ; NiO, 21.0 ; SO³, 21.5 — calculé : CuO, 32.6 ; NiO, 20.6 ; SO³, 22.0 ;

se présentant en tables losangiques vertes à biréfringence faible.

L'hydrate bleu de Péligot a donné à froid, au contact d'une solution de sulfate de nickel, un précipité amorphe vert-bleu, de composition identique au sulfate basique à 12 molécules d'eau.

Analyse. — Trouvé : CuO, 30.0 ; NiO, 21.0 ; SO³, 21.3.

Dans une solution de nitrate de nickel, de concentration moyenne, l'hydrate brun se change en un sel mixte basique de couleur verte formé de lamelles hexagonales dérivant d'un prisme monoclinique avec troncature h_1 , isomorphes du nitrate mixte zinco-cuprique, se groupant encore en étoiles à six branches et ayant la même composition :



Analyse. — Trouvé : CuO, 49.2 ; NiO, 15.5 ; Az²O⁵, 21.4 — calculé : CuO, 49.6 ; NiO, 15.7 ; Az²O⁵, 22.6.

La production de ce nitrate est très lente à la température ordinaire, encore assez difficile vers 70° ou 80°, et ce n'est qu'après

une ébullition prolongée qu'on peut l'obtenir lorsqu'on fait bouillir directement l'hydrate de cuivre dans le nitrate de zinc. Comme dans le cas des sels de zinc, toutes les solutions contiennent du cuivre après la réaction.

III. *Sels de cobalt*. — En présence d'une solution assez peu concentrée de chlorure de cobalt, l'hydrate tétracuvrique se transforme peu à peu en une poudre verte cristalline formée de tout petits hexagones ; elle a la composition d'un chlorure mixte basique



Analyse. — Trouvé : CuO, 53,5 ; CO, 13,8 ; Cl, 16,0 — calculé : CuO, 53,9 ; CO, 13,4 ; Cl, 16,1.

La même poudre s'obtient très rapidement à l'ébullition.

Avec l'hydrate bleu de Péligré, on n'obtient jamais qu'un précipité amorphe vert, présentant la même composition que le chlorure précédent. L'oxyde de cuivre noir, au contraire, donne par son ébullition prolongée avec le chlorure de cobalt, un précipité gris cristallisé.

Dans une solution moyennement concentrée de sulfate de cobalt, l'hydrate brun se change à la longue en un précipité marron formé de cristaux quadratiques se groupant fréquemment en sphéro-cristaux. L'analyse de ce composé conduit à la formule



Analyse. — Trouvé : CuO, 34,5 ; CoO, 19,0 ; SO³, 20,6 — calculé : CuO, 34,4 ; CoO, 19,6 ; SO³, 20,8.

Ainsi que je l'ai indiqué (1) ce composé m'avait paru bien défini, et j'avais pensé qu'il correspondait à un sulfate basique de cuivre 3SO³.8Cu.10H²O. Mais en cherchant à varier les conditions du déplacement comme cela a été fait pour le sulfate de zinc, j'ai pu m'assurer que dans les dissolutions semblables à celles qui m'ont fourni le précipité ci-dessus, se trouvent et des lames quadratiques et des lamelles hexagonales. Ces dernières très peu nombreuses avaient échappé à mes premiers examens microscopiques.

Or les lamelles quadratiques caractérisent un sel bien défini



Analyse. — Trouvé : CuO, 37,7 ; CoO, 17,7 ; SO³, 20 — calculé : CuO, 37,5 ; CoO, 17,8 ; SO³, 19.

(1) *Comptes rendus*, t. 134, 6 janvier 1902.

Et les lamelles hexagonales un deuxième sel bien défini.



Tandis que le premier se produit exclusivement dans des dissolutions diluées contenant moins de 15 gr. d'oxyde de cobalt par litre, le deuxième se produit aussi exclusivement dans des solutions concentrées contenant plus d'une molécule de sulfate de cobalt au litre.

Dans les dissolutions de concentrations intermédiaires, c'est un mélange des deux sels qui se produit, mélange qui correspondait dans les solutions primitivement employées au sulfate basique $3\text{SO}^4\text{Co} . 5\text{CuO} . 16\text{H}^2\text{O}$.

Le sulfate de cobalt ne fait donc pas exception et donne comme les sultates de zinc, de nickel et de cadmium, un sulfate du type pentamétallique.

A l'ébullition, l'hydrate tétracuvrique réagit sur le sufate de cobalt pour donner un composé marron, se présentant en tables hexagonales à biréfringence forte et ayant pour formule



Analyse. — Trouvé : CuO, 31.0 ; CoO, 18.0 ; SO^3 , 21.2 — calculé : CuO, 31.5 ; CoO, 18. 3 ; SO^3 , 21.3.

L'hydrate bleu donne avec les solutions de sulfate de cobalt, un précipité violacé amorphe.

Le nitrate de cobalt présente une réaction identique à celle des nitrates précédents, en présence de l'hydrate brun. Il donne très lentement à froid, plus rapidement à l'ébullition, un composé de couleur verte, isomorphe des nitrates basiques mixtes de zinc et de nickel (lamelles hexagonales dérivées d'un prisme monoclinique se groupant en étoiles à six branches). C'est encore un sel basique mixte répondant à la formule



Analyse. — Calculé : CuO, 49.6 ; CoO, 15.7 ; Az^2O^5 , 22.6 — trouvé : CuO, 49.3 ; CoO, 14.5 ; Az^2O^5 , 21.4.

L'hydrate bleu à froid et à chaud donne un composé violacé apparaissant au microscope sous forme de petites étoiles ; il présente la composition du précédent.

IV. *Sels de cadmium.* — Le chlorure de cadmium mis à froid au contact d'hydrate tétracuvrique se change lentement en une

poudre verte formée de petits hexagones ayant la composition d'un chlorure mixte basique :



Analyse. — Trouvé : CuO, 49.0 ; Cd, 24.0 ; Cl, 15.0 — calculé : CuO, 50.0 ; Cd, 24.0 ; Cl, 14.9.

Ce chlorure basique s'obtient encore plus rapidement à l'ébullition.

L'hydrate brun réagit très lentement dans les solutions même concentrées de bromure de cadmium pour donner une poudre verte formée de tout petits hexagones isomorphes du sel précédent. Il répond d'ailleurs à une constitution identique



Analyse. — Trouvé : Br, 27.9 ; Cd, 21.0 ; CuO, 41.0 — calculé : Br, 28.4 ; Cd, 19.8 ; CuO, 42.0.

Même à l'ébullition, la réaction s'opère très lentement, et il est nécessaire de faire bouillir pendant près d'une heure le mélange pour obtenir une transformation totale de l'hydrate tétracuvrique en bromure basique mixte de cuivre et de cadmium.

Dans une solution de sulfate de cadmium, moyennement concentrée, l'hydrate brun est au bout de quelques mois, et à froid, totalement transformé en une poudre vert-bleuâtre se présentant sous forme de tables hexagonales dérivées du prisme orthorhombique, et ayant la composition d'un sulfate basique mixte



Analyse. — Trouvé : CuO, 29.0 ; CdO, 31.1 ; SO₃, 18.3 — calculé : CuO, 28.4 ; CdO, 30.7 ; SO₃, 19.2.

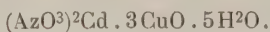
Cette action, lente à froid, devient beaucoup plus rapide dès qu'on élève la température du mélange. Dans un bain-marie à 25° ou 30°, quelques jours suffisent pour effectuer la transformation totale.

Si l'on fait bouillir l'hydrate de cuivre avec une dissolution de sulfate de cadmium, on obtient après quelques minutes de contact, une poudre verte formée de cristaux tabulaires hexagonaux bien moins allongés que les précédents et possédant deux molécules d'eau en moins. Ils correspondent à la formule



Analyse. — Trouvé : CuO, 30.0 ; CdO, 33.8 ; SO₃, 31.1 — calculé : CuO, 31.1 ; CdO, 33.6 ; SO₃, 21.0.

Au sein d'une solution assez concentrée de nitrate de cadmium, l'hydrate tétracuvrique donne très lentement à froid, un peu plus rapidement à chaud, un précipité vert constitué par des lamelles hexagonales dérivant d'un prisme hexagonal, à biréfringence faible. C'est un nitrate basique mixte



Analyse. — Trouvé : CuO, 42.0; CdO, 22.0; Az²O³, 18.5 — calculé : CuO, 42.0; CdO, 22.7; Az²O³, 19.1.

V. *Sels de manganèse.* — Si nous avons trouvé jusqu'à présent des analogies très étendues dans l'action de l'hydrate tétracuvrique sur les solutions des sels étudiés plus haut, nous ne les retrouvons plus dans l'action exercée par cet hydrate sur les sels de manganèse.

Dans une solution de chlorure manganoux, l'hydrate de cuivre se transforme assez rapidement à froid en une poudre verte apparaissant au microscope sous forme de petits hexagones; elle a la composition d'un chlorure mixte basique

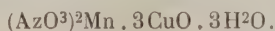


Analyse. — Trouvé : CuO, 54.0; Mn, 12.8; Cl, 17.0 — calculé : CuO, 54.4; Mn, 12.6; Cl, 16.3.

L'hydrate bleu se change à froid, au sein d'une solution de chlorure de manganèse en une poudre verte amorphe de même composition.

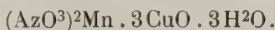
Dans les solutions de sulfate manganoux, l'hydrate brun ne réagit jamais ni à chaud ni à froid; l'hydrate bleu donne une poudre amorphe verte lorsqu'on le fait bouillir assez longtemps avec une solution très concentrée de sulfate de manganèse.

Le même phénomène se produit dans les dissolutions de nitrate de manganèse. L'hydrate tétracuvrique à froid après un temps très long, ou par ébullition très prolongée, au contact de ce nitrate, ne produit généralement aucune réaction. Dans un seul cas, j'ai pu obtenir une poudre verte formée de lamelles hexagonales groupées par deux. Mais jamais la transformation totale de l'hydrate de cuivre n'a pu s'effectuer. Il y a là une limite qu'il est impossible de dépasser. Les cristaux verts recueillis et soigneusement débarrassés par des lavages répétés de l'hydrate brun adhérent, ont présenté à l'analyse la composition d'un nitrate basique mixte



Analyse. — Trouvé : CuO, 48.8; MnO, 15.8; Az²O³, 21.3 — calculé : CuO, 50.0; MnO, 15.1; Az²O³, 22.9.

Par contre l'hydrate bleu mis à bouillir dans une solution moyennement concentrée de nitrate de manganèse s'y change en très peu de temps en une poudre verte cristallisée en aiguilles groupées ou en lamelles et présentant la composition d'un nitrate tétramétallique



Analyse. — Trouvé : CuO, 50.0; MnO, 15.5; Az²O³, 21.6.

Ce corps s'altère lorsqu'on le laisse exposé longtemps à l'air; il brunit à la surface.

Nous voyons que l'hydrate tétracuvrique réagit très difficilement sur les sels de manganèse; par contre l'hydrate de manganèse déplace totalement le cuivre des solutions aqueuses de ses sels sous forme de sels tétracuvriques.

VI. *Sels de mercure.* — L'hydrate tétracuvrique et l'oxyde de cuivre noir n'exercent aucune action ni à froid, ni à chaud sur les dissolutions de sublimé ou de bromure de mercure. L'hydrate bleu de Péligot ne subit aucun changement à froid, au contact d'une dissolution de bichlorure de mercure, même au bout de plusieurs mois; mais en faisant bouillir cet hydrate avec une solution de chlorure mercurique, il s'est transformé en une poudre verte amorphe qui a présenté la composition d'un chlorure basique mixte de mercure et de cuivre, de formule



Analyse. — Trouvé : Hg, 37.9; CuO, 46.0; Cl, 12.4 — calculé : Hg, 38.0; Cl, 13.4; CuO, 45.0.

Dans les dissolutions de sulfate de mercure, l'hydrate brun précipite totalement l'oxyde de mercure pendant qu'il passe dans la solution.

Dans les solutions de nitrate mercurique, l'hydrate brun se dissout d'abord puis en précipite une poudre cristallisée en lamelles clinorhombiques mêlées souvent de prismes hexagonaux à biréfringence forte. La couleur grise des cristaux est due à des traces d'hydrate brun qui les souille. Ce corps a la composition d'un nitrate basique de mercure déjà connu, et que j'ai moi-même obtenu précédemment par action de l'oxyde mercurique sur les solutions de nitrate ferrique

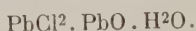


Analyse. — Calculé : Hg, 71.7; $(\text{AzO}^3)^2$, 22.2 — trouvé : Hg, 72.0; $(\text{AzO}^3)^2$, 21.2.

Le même composé cristallisé blanc se produit très facilement par addition de l'hydrate bleu aux solutions de nitrate mercurique.

Dans les deux cas le déplacement est total et tout le cuivre passe dans la dissolution.

VII. *Sels de plomb.* — Au contact d'une dissolution aqueuse de chlorure de plomb, l'hydrate brun se change peu à peu en un précipité blanc légèrement grisâtre se présentant en lamelles hexagonales ou rhombiques ayant la constitution d'un oxychlorure de plomb :



Analyse. — Trouvé : Pb, 75.0; Cl, 13.8 — calculé : Pb, 76.4; Cl, 13.1.

Dans une solution de nitrate de plomb, l'oxyde brun ajouté peu à peu s'y transforme en un précipité gris cristallisé en lamelles clinorhombiques et parfois en prismes tronqués sur *a*, isomorphes du nitrate basique de mercure décrit plus haut et répondant à un nitrate basique de plomb



Analyse. — Trouvé : PbO, 78 — calculé : 78.1.

L'hydrate bleu de Péligot donne ce même composé sous forme d'une poudre blanche amorphe, quand on l'ajoute à une solution de nitrate de plomb.

En résumé l'hydrate tétracuvrique donne toujours, quand on l'oppose à une solution aqueuse d'un sel métallique, un sel basique mixte ou un sel basique simple cristallisé. L'hydrate de Péligot donne rarement un sel cristallisé. Si on examine la formule des composés mixtes on constate qu'ils répondent à un sel basique de cuivre déjà connu par remplacement d'un ou deux atomes de cuivre par un autre métal.

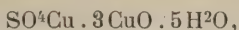
Ainsi les bromures correspondent au bromure tétracuvrique



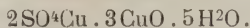
par remplacement d'un atome de cuivre par les divers métaux Zn, Cd, Mn, Ni, etc., les chlorures correspondent au chlorure tétracuvrique



Les sulfates répondent soit à un sulfate tétracuvrique



soit à un sulfate pentamétallique, signalé par M. P. Sabatier (1), et répondant à la formule



Ils ne diffèrent que par la quantité d'eau de cristallisation.

Enfin les azotates basiques mixtes obtenus correspondent au nitrate tétracuvrique



avec lequel ils présentent d'ailleurs un isomorphisme très étendu.

Les composés basiques simples obtenus, répondent à des corps déjà connus.

(Travail fait au laboratoire du professeur Paul Sabatier, à l'Université de Toulouse.)

N° 27. — Action du bioxyde de sodium sur les métaux de la mine de platine ; par MM. LEIDIÉ et QUENNESSEN.

Pour différencier et caractériser les six métaux de la mine de platine, il est nécessaire de soumettre chacun d'eux à une série d'essais indépendants les uns des autres ; ces essais consistent dans des attaques par l'acide azotique, par l'eau régale, par le bisulfate de potassium, par le chlore et le chlorure de sodium, par la potasse et l'azotate de potassium, par le bioxyde et l'azotate de baryum, etc. ; ces opérations sont longues et délicates, et elles nécessitent autant de prises d'essai que d'opérations différentes. Pour la commodité de l'analyse nous avons cherché à établir une méthode qui soit plus rapide et qui puisse permettre d'effectuer tous les essais avec le même échantillon.

A la suite d'expériences multiples, nous nous sommes arrêtés à l'action du bioxyde de sodium à la température du rouge naissant.

MODE OPÉRATOIRE. — Le métal doit être employé sous forme de limaille très fine ou de mousse, c'est-à-dire sous la forme pulvérulente telle qu'elle résulte de la calcination dans l'hydrogène d'une combinaison saline. Il est mélangé avec cinq à six fois son poids de bioxyde de sodium, et le mélange est chauffé doucement dans un vase de nickel (2) au-dessus d'un brûleur à gaz de faible

(1) *Comptes rendus*, 1897, t. 125, p. 401 et 301.

(2) Nous avons en vain cherché parmi ceux qui servent à fabriquer les vases de chimie, un métal qui soit inattaquable par le bioxyde de sodium à la

intensité. La masse noircit puis devient pâteuse; on la triture avec une spatule de nickel pour mélanger, puis on continue à la chauffer doucement jusqu'à ce qu'elle devienne semi-fluide; on la laisse se rassembler au fond du vase et on retire celui-ci du feu. Le vase est alors placé dans une capsule et recouvert d'un entonnoir; on verse dessus une quantité d'eau dix à douze fois égale au poids de bioxyde employé; on opère avec précaution car la température s'élève et il se dégage beaucoup d'oxygène par suite de la décomposition du bioxyde qui est resté en excès. On verse le mélange dans une éprouvette étroite et on abandonne au repos. On sépare d'abord la partie claire par décantation, puis, comme le mélange est très alcalin encore, on ajoute un peu d'eau au précipité et on le verse sur un filtre.

Dans cette opération, non seulement le métal sur lequel on opère, mais encore une partie du nickel du vase employé à l'opération se sont oxydés. Mais l'oxyde de nickel sera toujours facile à éliminer. En effet, deux cas vont se présenter: l'oxyde ou le sel alcalin du métal du platine sera soluble dans l'eau, ou bien il y sera insoluble. Dans le premier cas, il entrera en dissolution, et, l'oxyde de nickel étant complètement insoluble, il en sera séparé par filtration. Dans le second cas, il restera sur le filtre avec l'oxyde de nickel; mais alors ce dernier pourra, ici encore, être éliminé facilement par la méthode des azotites précédemment décrite par l'un de nous (1), le nickel étant précipité à l'état de carbonate, et le métal du platine restant dissous à l'état d'azotite double alcalin.

Voici les résultats donnés par l'expérience effectuée sur chacun des métaux pris isolément.

Osmium. — L'osmium est intégralement transformé en osmiate de sodium $\text{OsO}_2(\text{ONa})_2$ qui se dissout dans l'eau avec une coloration jaune. Dans cette dissolution on fait passer un courant de chlore en chauffant légèrement, et on recueille dans de l'eau glacée placée dans un récipient approprié (comme celui qui sert à la préparation du peroxyde de ruthénium) du peroxyde d'osmium

température de la réaction. L'or, le platine, le palladium, l'argent, le cuivre, le fer, le nickel (sous forme de métal travaillé) sont attaqués dans la proportion de 3 à 5 0/0 de leur poids. Nos préférences se sont arrêtées sur le nickel, parce que c'est un de ceux qui s'attaquent le moins (3 0/0 environ) et, de plus, parce que son oxyde peut être facilement éliminé par suite de son insolubilité dans l'eau, et que son carbonate est, lui aussi, éliminé par la méthode des azotites.

(1) LEIDIÉ, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 25, p. 9.

OsO_4 . On caractérise celui-ci par la formation d'osmiate de potassium (action de l'azotite de potassium à chaud, ou de l'alcool en présence de potasse à froid).

Ruthénium. — Le ruthénium est intégralement transformé par le bioxyde de sodium en perruthénate de sodium $\text{RuO}_3(\text{ONa})$ qui, en présence de l'eau, donne du ruthénate $\text{RuO}_2(\text{ONa})_2$. Celui-ci se dissout dans l'eau avec une coloration orangée ; la dissolution est traitée par le chlore comme celle de l'osmiate. On recueille ainsi dans le condenseur un liquide jaune dans lequel on caractérise la présence du peroxyde de ruthénium RuO_4 (soit par la réduction du ruthénium sous l'influence de la potasse et de l'alcool à froid, soit par la formation d'un sesquichlorure Ru^2Cl_6 brun sous l'influence de l'acide chlorhydrique à chaud).

Palladium. — Le palladium se transforme en un palladate alcalin soluble dans l'eau qu'il colore en jaune. La dissolution alcaline est neutralisée par l'acide chlorhydrique, puis évaporée avec précaution en présence de chlorure de potassium et d'un peu d'acide azotique. Il se forme du chloropalladate de potassium reconnaissable à ses cristaux rouge-rubis insolubles dans les solutions saturées de chlorure de potassium.

Iridium. — L'iridium se transforme dans la combinaison que l'on est convenu d'appeler iridate basique $\text{IrO}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{O}$, laquelle est soluble dans l'eau qu'elle colore en bleu. La dissolution alcaline est additionnée d'un léger excès d'acide chlorhydrique puis évaporée en présence de chlorure de potassium avec un peu d'acide azotique. On reconnaît l'iridium aux cristaux noirs de chloroiridate de potassium insolubles dans les solutions saturées de chlorure de potassium.

Platine. — Le platine se transforme en platinate de sodium insoluble dans l'eau et qui reste sur le filtre avec l'oxyde de nickel. On traite le précipité par l'acide chlorhydrique concentré et chaud ; tout se dissout. On filtre, on chasse par évaporation la plus grande partie de l'acide, puis on ajoute successivement d'abord de l'azotite de sodium jusqu'à neutralité, puis du carbonate de sodium ; on porte à l'ébullition et on filtre. Le carbonate de nickel reste sur le filtre ; la dissolution renferme l'azotite double de platine et de sodium, on l'évapore à sec après l'avoir traitée par un excès d'acide chlorhydrique. Le résidu sec repris par l'eau donne avec le chlorure d'ammonium le précipité jaune caractéristique de chloroplatinate d'ammonium.

Rhodium. — Le rhodium se transforme partie en bioxyde RhO_2 attaqué par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, partie

Le produit . qui résulte de l'attaque du métal par le bioxyde de sodium est traité par l'eau. On obtient ainsi une dissolution et un précipité.	<table><tr><td data-bbox="112 73 337 1389"> A. La dissolution est colorée. En <i>jaune</i> plus ou moins foncé. On la soumet à un courant de chlore à chaud. </td><td data-bbox="337 73 513 1389"> On volatilise une substance qui donne un précipité noir avec $(\text{AzH}^4)^2\text{S}$. </td><td data-bbox="513 73 659 1389"> La solution distillée donne un précipité noir par KOH et l'alcool. Coloration brune avec HCl à chaud. </td><td data-bbox="659 73 759 1389"> Osmium. </td></tr><tr><td data-bbox="112 250 337 834"> La solution distillée donne par KOH et l'alcool, ou par AzO^2K à chaud, un osmiat insoluble violet. Pas de coloration brune avec HCl à chaud..... </td><td data-bbox="337 250 513 834"> La solution distillée donne un précipité noir par KOH et l'alcool. Coloration brune avec HCl à chaud. </td><td data-bbox="513 250 659 834"> Ruthénium. </td><td data-bbox="659 250 759 834"> Palladium. </td></tr><tr><td data-bbox="112 834 337 1070"> En <i>bleu</i>. On neutralise par HCl, on évapore en présence de AzO^3H et de KCl. Cristaux noirs insolubles dans KCl..... </td><td data-bbox="337 834 513 1070"> Rien ne se volatilise. On neutralise avec HCl, on évapore en présence de AzO^3H et de KCl. Cristaux rouges insolubles dans KCl..... </td><td data-bbox="513 834 659 1070"> Iridium. </td><td data-bbox="659 834 759 1070"> Platine. </td></tr><tr><td data-bbox="112 1070 337 1550"> B. La dissolution est incolore. On la rejette et on traite le précipité par HCl. La liqueur filtrée est traitée par AzO^2Na et par CO^2Na^2. On filtre. </td><td data-bbox="337 1070 513 1550"> La liqueur filtrée est traitée par un excès de HCl et évaporée à sec. On reprend le résidu par l'eau. </td><td data-bbox="513 1070 659 1550"> La dissolution est légèrement colorée en jaune. Par AzH^4Cl, précipité jaune insoluble dans un excès de AzH^4Cl..... </td><td data-bbox="659 1070 759 1550"> Rhodium. </td></tr></table>	A. La dissolution est colorée. En <i>jaune</i> plus ou moins foncé. On la soumet à un courant de chlore à chaud.	On volatilise une substance qui donne un précipité noir avec $(\text{AzH}^4)^2\text{S}$.	La solution distillée donne un précipité noir par KOH et l'alcool. Coloration brune avec HCl à chaud.	Osmium.	La solution distillée donne par KOH et l'alcool, ou par AzO^2K à chaud, un osmiat insoluble violet. Pas de coloration brune avec HCl à chaud.....	La solution distillée donne un précipité noir par KOH et l'alcool. Coloration brune avec HCl à chaud.	Ruthénium.	Palladium.	En <i>bleu</i>. On neutralise par HCl, on évapore en présence de AzO^3H et de KCl. Cristaux noirs insolubles dans KCl.....	Rien ne se volatilise. On neutralise avec HCl, on évapore en présence de AzO^3H et de KCl. Cristaux rouges insolubles dans KCl.....	Iridium.	Platine.	B. La dissolution est incolore. On la rejette et on traite le précipité par HCl. La liqueur filtrée est traitée par AzO^2Na et par CO^2Na^2. On filtre.	La liqueur filtrée est traitée par un excès de HCl et évaporée à sec. On reprend le résidu par l'eau.	La dissolution est légèrement colorée en jaune. Par AzH^4Cl, précipité jaune insoluble dans un excès de AzH^4Cl.....	Rhodium.
A. La dissolution est colorée. En <i>jaune</i> plus ou moins foncé. On la soumet à un courant de chlore à chaud.	On volatilise une substance qui donne un précipité noir avec $(\text{AzH}^4)^2\text{S}$.	La solution distillée donne un précipité noir par KOH et l'alcool. Coloration brune avec HCl à chaud.	Osmium.														
La solution distillée donne par KOH et l'alcool, ou par AzO^2K à chaud, un osmiat insoluble violet. Pas de coloration brune avec HCl à chaud.....	La solution distillée donne un précipité noir par KOH et l'alcool. Coloration brune avec HCl à chaud.	Ruthénium.	Palladium.														
En <i>bleu</i>. On neutralise par HCl, on évapore en présence de AzO^3H et de KCl. Cristaux noirs insolubles dans KCl.....	Rien ne se volatilise. On neutralise avec HCl, on évapore en présence de AzO^3H et de KCl. Cristaux rouges insolubles dans KCl.....	Iridium.	Platine.														
B. La dissolution est incolore. On la rejette et on traite le précipité par HCl. La liqueur filtrée est traitée par AzO^2Na et par CO^2Na^2. On filtre.	La liqueur filtrée est traitée par un excès de HCl et évaporée à sec. On reprend le résidu par l'eau.	La dissolution est légèrement colorée en jaune. Par AzH^4Cl, précipité jaune insoluble dans un excès de AzH^4Cl.....	Rhodium.														

en sesquioxyde non attaquable comme celui qui a été chauffé. On traite le précipité par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, l'oxyde de nickel et le bioxyde de rhodium se dissolvent; on filtre et on évapore pour chasser la plus grande partie de l'acide. La dissolution est additionnée, comme pour le platine, d'azotite de sodium puis de carbonate de soude; on filtre de nouveau et on chauffe la dissolution filtrée avec un excès d'acide chlorhydrique; celle-ci devient rose par suite de la formation du chlorure double $\text{Rh}^2\text{Cl}^6.6\text{NaCl}$ et ne précipite pas par le chlorure d'ammonium.

Nous avons cherché à résumer ce travail sous forme d'un schéma qui puisse servir de marche systématique dans une analyse qualitative, car on peut être amené à déterminer la nature d'un de ces six métaux dans des cas plus nombreux qu'on ne le croit communément. En effet, les réactions analytiques par lesquelles on a coutume de différencier et de caractériser les métaux du platine ne sont pas applicables aux dérivés ammoniés de ces métaux. Ces dérivés ammoniés possèdent des propriétés tellement différentes de celles des combinaisons salines proprement dites qu'il faut, pour établir la nature du métal qui les constitue, détruire le composé et caractériser le métal une fois qu'il est isolé. On n'aura donc à pratiquer qu'un seul mode d'attaque au lieu de plusieurs modes d'attaque indépendants, et le même échantillon pourra servir à tous les essais successifs.

Nous nous proposons d'appliquer les principes de cette méthode entièrement nouvelle au traitement de la mine de platine et à celui des osmiures d'iridium. Nos résultats seront prochainement publiés.

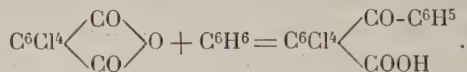
N° 28. — Action du pentachlorure de phosphore sur l'acide tétrachloro-o.-benzoylbenzoïque; par M. L. TÉTRY.

J'ai voulu répéter sur l'acide tétrachloro-o.-benzoylbenzoïque un travail analogue à celui que MM. Haller et Guyot (1) ont fait en partant de l'acide o.-benzoylbenzoïque et pour cela je l'ai soumis à l'action du pentachlorure de phosphore, mais j'ai constaté que les résultats de cette réaction étaient différents suivant la manière d'opérer. Ce fait m'a paru suffisamment intéressant pour mériter d'être consigné ici.

(1) A. HALLER et A. GUYOT, *Comptes rendus*, 1894, t. 119, p. 139; 1895, t. 121, p. 104.

Préparation de l'acide tétrachloro-o.-benzoylbenzoïque.

Nous l'avons préparé par la méthode de Kircher (1), qui est celle de Friedel et Crafts, légèrement modifiée, en condensant l'anhydride tétrachlorophthalique avec la benzine en présence de chlorure d'aluminium :



Dans cette préparation, nous nous sommes servis de benzine purifiée par le procédé de MM. Haller et Michel, et nous avons obtenu du premier jet un produit beaucoup plus pur que celui de M. Kircher. Cet acide cristallise en prismes transparents fondant vers 200° sur le mercure et à 207-208° sur le bloc de Maquenne. Il est peu soluble même à chaud dans la benzine et le toluène; au contraire, il est très soluble dans l'alcool, mais moins dans le chloroforme.

*Préparation du chlorure acide tétrachloro-o.-benzoylbenzoïque.**Formation d'un composé nouveau C¹⁴H⁵Cl⁷O.*

Ce chlorure acide a été préparé pour la première fois par M. Kircher (2) qui l'a obtenu en chauffant molécules égales de pentachlorure de phosphore et d'acide tétrachloro-o.-benzoylbenzoïque, en tube scellé à 140-150° pendant 5 heures. Voulant nous procurer ce dernier, nous avons répété les expériences de M. Kircher en nous plaçant, autant que possible, dans les conditions indiquées par lui. Le produit de la réaction a été purifié par cristallisation dans un mélange de chloroforme et d'alcool. De cette solution il s'est déposé des petits cristaux d'un blanc pur fondant beaucoup plus bas que le chlorure acide tétrachloro-o.-benzoylbenzoïque.

Ce produit, dissous dans la benzine et abandonné à la cristallisation lente, a laissé déposer deux sortes de cristaux : les uns cristallisent en prismes incolores, fondent à 182-183° et constituent le chlorure acide tétrachloro-o.-benzoylbenzoïque, les autres, formant la partie principale du produit, cristallisent en petits mamelons blancs, fusibles à 140°. Ces cristaux ont été séparés mécaniquement les uns des autres et le corps fondant à 140°, soumis à

(1) KIRCHER, *Liebig's Annalen*, 1887, t. 238, p. 338.

(2) KIRCHER, *loc. cit.*

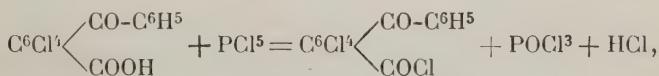
une nouvelle cristallisation dans la benzine. Après plusieurs opérations de ce genre, nous avons pu isoler un produit assez pur, fondant à 143-144° et dont l'analyse conduit à la formule brute $C^{14}H^5Cl^7O$.

Analyse. — Trouvé : C, 38.72; H, 1.43; Cl, 56.11 et 55.86 — calculé pour $C^{14}H^5Cl^7O$: C, 38.4; H, 1.14; Cl, 56.8.

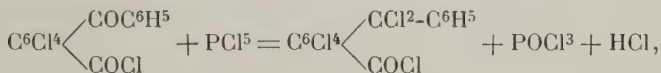
Ce corps est très soluble dans la benzine, le toluène et le chloroforme et insoluble dans l'alcool. L'acide sulfurique concentré et froid n'a pas d'action sur lui, mais à chaud il le dissout en prenant une coloration rouge avec le dégagement d'acide chlorhydrique.

La formation de ce nouveau composé $C^{14}H^5Cl^7O$, que ne signale pas M. Kircher et qui prend naissance dans cette réaction, peut s'expliquer de la façon suivante :

Le pentachlorure de phosphore réagissant sur l'acide tétrachloro-o.-benzoylbenzoïque donne d'abord le chlorure d'acide correspondant :



mais le pentachlorure de phosphore, dans les conditions de l'expérience, réagit sur celui-ci pour donner

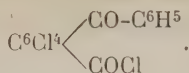


le chlorure d'acide dichlorobenzylbenzoïque tétrachloré.

La méthode de Kircher pour la préparation du chlorure d'acide tétrachloro-o.-benzoylbenzoïque ne nous ayant pas donné de bons résultats, nous avons cherché à le préparer par un procédé meilleur.

Dans un rectificateur bien sec, on introduit 10 gr. d'acide o.-benzoylbenzoïque tétrachloré finement pulvérisé qu'en recouvre de sulfure de carbone et auxquels on ajoute en une fois 10 gr. de pentachlorure de phosphore. On chauffe vers 30-40° pour amorcer la réaction qui se déclare aussitôt avec dégagement d'acide chlorhydrique. Elle est terminée lorsque tout l'acide est dissous. On chauffe alors encore quelques instants pour bien la compléter. Par refroidissement, le produit se dépose en une masse très bien cristallisée. On chasse ensuite le sulfure de carbone et l'oxychlorure de phosphore dans le vide et on reprend le résidu par de la benzine bouillante. De cette solution se déposent de gros prismes

incolores, fondant à 182-183° et dont l'analyse conduit à la formule $C^{14}H^5Cl^5O^2$:



Analyse. — Trouvé : C, 44.08; H, 1.38 — calculé pour $C^{14}H^5Cl^5O^2$: C, 43.92; H, 1.3.

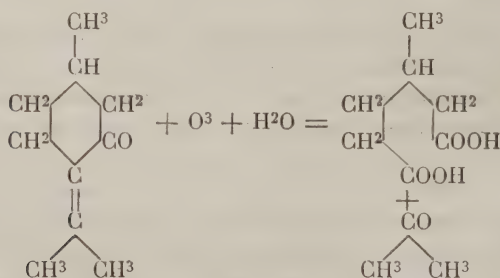
Ce chlorure acide ne réagit pas sur l'alcool, même bouillant, d'où il se reprécipite aussitôt car il y est très peu soluble. Sa stabilité inattendue, qui le différencie de son homologue le chlorure d'acide benzoylbenzoïque, nous a fait renoncer à poursuivre nos recherches.

(Laboratoire de M. Bouveault, Institut chimique de Nancy.)

N° 29. — Analyse immédiate de l'essence de menthe pouliot; par M. L. TÉTRY.

On sait, depuis les travaux de E. Beckmann et Pleissner (1), que la partie principale de l'essence de pouliot (*mentha pulegium*) est formée d'une cétone non saturée cyclique, isomère du camphre, à laquelle ils ont donné le nom de pulégone.

La constitution de cette cétone a été établie par F. Semmler (2) qui a fait voir que l'oxydation la dédouble en acétone ordinaire et acide β -méthyladipique



Depuis, la pulégone a été le sujet d'un grand nombre de travaux fort intéressants, dont les principaux sont dus à MM. O. Wallach,

(1) E. BECKMANN et M. PLEISSNER, *Liebig's Annalen*, 1891, t. 262, p. 1; *Bull. Soc. chim.* (3), 1892, t. 8, p. 172.

(2) F. SEMMLER, *D. ch. G.*, 1892, t. 25, p. 3513; *Bull. Soc. chim.* (3), 1893, t. 10, p. 264.

A. Baeyer, F. Tiemann. Ce dernier (1) en a même réalisé une synthèse partielle à l'aide d'une aldéhyde à chaîne ouverte, le citronellal, qui se rencontre dans un certain nombre d'essences.

La pulégone forme de 70 à 80 0/0 de l'essence de pouliot, mais l'étude des substances qui l'y accompagnent ne semble pas avoir été faite d'une manière systématique.

Tandis que MM. Beckmann et Pleissner avancent que cette essence ne contient ni menthol, ni menthone, MM. A. Baeyer et F. Henrich (2) en ont extrait une cétone, insoluble dans le bisulfite, donnant une semicarbazone fondant à 178-182° et qui pourrait bien être la menthone.

Comme on le verra plus loin, j'ai eu l'occasion de rencontrer du menthol dans les résidus de la préparation de l'acide pulégénique. Il était intéressant de déterminer si ce menthol préexiste dans la pulégone qui a servi à cette préparation, ou s'il se forme dans celle-ci même. J'ai été ainsi conduit à rechercher le menthol dans la pulégone, extraite par distillation de l'essence de pouliot, et ensuite à examiner les diverses fractions de cette distillation.

L'essence de pouliot, que j'ai employée, provenait de la maison Schimmel et C^{ie}, de Leipzig; je l'ai soumise à la distillation fractionnée dans le vide, sous une pression de 20 mm. avec une colonne Lebel, équivalant à 5 boules.

J'ai obtenu ainsi 3 portions :

1° Une portion assez forte passant avant 105°;

2° Une portion faible de 105° à 110°;

3° La partie principale, bouillant de 110-112° et constituant la pulégone brute, qu'on emploie d'habitude pour les recherches sans autre purification. Il reste au-dessus de 112° un résidu insignifiant.

Recherche du menthol dans la pulégone brute.

Nous avons fait cette recherche par deux procédés différents, qui nous en ont fourni l'un et l'autre.

1^{er} procédé. — La première méthode consiste à transformer le menthol en benzoate, aisé à séparer de la pulégone, par distillation dans le vide.

(1) F. TIEMANN et R. SCHMIDT, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 913; 1897, t. 30, p. 22; *Bull. Soc. chim.* (2), 1897, t. 18, p. 897.

(2) A. BAEYER et F. HENRICH, *D. ch. G.*, 1895, t. 28, p. 652; *Bull. Soc. chim.* 3), 1895, t. 14, p. 1395.

A 45 gr. de pulégone brute, on ajoute 5 gr. de pyridine anhydre et par petites portions 6 gr. de chlorure de benzoyle. On agite constamment pendant l'addition, puis on abandonne le mélange au bain-marie pendant une demi-heure. Après refroidissement, on lave le mélange à l'eau chlorhydrique pour enlever la pyridine et son chlorhydrate qui a pris naissance dans la réaction, puis à la soude à 10 0/0, qui dissout peu à peu le chlorure de benzoyle n'ayant pas réagi. Cette seconde agitation doit être répétée à plusieurs reprises, sans quoi il reste dans le liquide de l'anhydride benzoïque, qui n'est saponifié que lentement par la soude. On lave ensuite une dernière fois avec de l'eau distillée et l'on soumet la portion huileuse à la distillation fractionnée dans le vide.

La première portion, bouillant à 107° sous 18 mm., est formée de pulégone; une seconde, bouillant à 190° sous la même pression, est formée de benzoate de menthyle. Elle cristallise presque aussitôt dans le ballon, mais les cristaux fondent plus bas que ne le fait le benzoate de menthyle pur. J'ai alors saponifié le tout par la potasse alcoolique, puis évaporé l'alcool au bain-marie. Le résidu, additionné d'eau, a formé une huile à forte odeur de menthol, qui a été réunie à l'aide d'éther et distillée. J'ai obtenu ainsi une petite quantité de menthol cristallisé.

2^e procédé. — La seconde méthode consiste à transformer la pulégone et les cétones, qui peuvent l'accompagner, en oximes, dont les points d'ébullition sont naturellement plus élevés que le sien, à séparer ces oximes par distillation dans le vide et à chercher le menthol dans la portion la plus volatile.

J'ai ainsi traité 50 gr. de pulégone par 45 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 30 gr. d'oxyde de zinc en poudre, au sein de 250 gr. d'alcool à 90° et le tout a été maintenu à l'ébullition au réfrigérant ascendant pendant 4 heures. On filtre ensuite la liqueur alcoolique et on chasse le plus gros de l'alcool par évaporation dans le vide, en évitant l'entraînement autant que possible. On reprend le résidu par de l'eau qu'on agite à l'éther. Cette solution éthérée est ensuite agitée avec de l'ammoniaque étendue, puis à l'eau. Cette précaution est indispensable, sans cela l'éther retient des quantités considérables de chlorure de zinc, qui a pris naissance dans la réaction en même temps que les oximes. L'éther est ensuite chassé au bain-marie et on distille le résidu dans le vide sans précautions spéciales.

Il passe au début vers 50° sous 20 mm. une substance cristallisée, très volatile, très facilement entraînable dans les tubes de

dégagement et dans la trompe et sur laquelle nous reviendrons un peu plus loin.

La portion 100-120° sous 20 mm. contient du menthol; on le met en évidence en le transformant en menthylphényluréthane. Il suffit pour cela de dissoudre une partie de cette portion dans l'éther de pétrole et de l'additionner d'isocyanate de phényle. Il se dépose rapidement des cristaux que l'on fait recristalliser dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole; on obtient ainsi la menthylphényluréthane pure, en belles aiguilles soyeuses, fondant à 111-112°, identique au produit préparé par R. Lenckart (1).

D'ailleurs cette portion 100-120°, soumise à une nouvelle rectification dans le vide, a fourni une fraction, bouillant à 107° sous 17 mm., constituée par du menthol assez pur pour cristalliser spontanément. J'ai pu en extraire par expression et recristallisation, du menthol tout à fait pur.

La présence du menthol dans la pulégone brute étant ainsi établie, revenons au composé très volatil cité plus haut. Ce produit a été purifié par expression et cristallisation subséquente dans l'éther de pétrole bouillant, d'où il se dépose sous forme de magnifiques aiguilles transparentes, possédant une odeur forte caractéristique et fondant à 59-60°.

Ce corps possède tous les caractères de l'acétoxime, ce que démontre d'ailleurs sa combustion.

Analyse. — Trouvé: C, 49.04; H, 9.71 — calculé pour C^3H^7AzO : C, 49.31; H, 9.58.

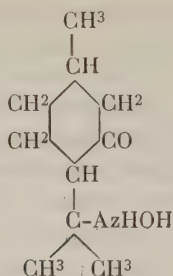
Cette acétoxime ne peut provenir que de la décomposition de l'oxime de la pulégone. On sait, par les travaux de Wallach (2), que cette dernière se dédouble par hydratation dans des conditions variées, en acétone ordinaire et en β -méthylcyclohexanone. De plus, MM. F. Tiemann et R. Schmidt (3) ont montré que l'oxime fusible à 121° de la pulégone est dédoublée par l'acide sulfurique étendu en sulfate d'hydroxylamine, acétone et β -méthylcyclohexanone. On sait aussi par les travaux de Beckmann et Pleissner que l'hydroxylamine, réagissant sur la pulégone à froid

(1) R. LEUCKART, *D. ch. G.*, 1887, t. 20, p. 114; *Bull. Soc. chim.* (2), 1887, t. 47, p. 616.

(2) WALLACH, *Liebig's Annalen*, 1896, t. 289, p. 337; *Bull. Soc. chim.* (3), 1896, t. 46, p. 799.

(3) F. TIEMANN et R. SCHMIDT, *D. ch. G.*, 1896, t. 19, p. 917; *Bull. Soc. chim.* (2), 1896, t. 46, p. 1888.

en solution hydro-alcool-éthérée, fournit une oxime anormale, un hydrate d'oxime, de constitution :



D'autre part, MM. Tiemann et Schmidt (1) ont obtenu une oxime normale, volatile avec la vapeur d'eau et fondant à 121° ; auparavant M. Barbier (2) avait préparé une oxime normale liquide, bouillant à 170° sous 40 mm.

Quand à moi, j'ai obtenu un produit liquide répondant assez bien aux indications de M. Barbier, mais qui ne constitue pas un corps unique. La distillation fractionnée le dédouble en deux portions, la première bouillant à $125\text{--}135^\circ$ sous 15 millimètres et la seconde à $135\text{--}145^\circ$ sous la même pression. J'ai dosé l'azote dans ces deux portions.

Analyse. Trouvé : Az, 8.13 et 8.97 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{AzO}$: Az, 8.38.

Le chiffre d'azote trop fort, trouvé dans la portion $135\text{--}145^\circ$, montre aussi que l'oxime de la pulégone doit être normale et qu'elle est mélangée à l'oxime d'une cétone de poids moléculaire plus faible, sans aucun doute la β -méthylcyclohexanone. Les points d'ébullition de ces deux oximes ne sont pas assez éloignés pour que la distillation permette de les séparer.

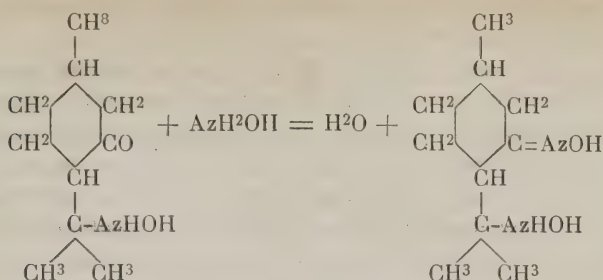
L'explication de ces divers phénomènes, qui me semble la plus simple est celle-ci.

L'oximation de la pulégone fournit d'abord un mélange d'oxime normale et d'hydrate d'oxime. Au contact d'un grand excès d'hydroxylamine (ce qui est le cas dans mon expérience), cet hydrate

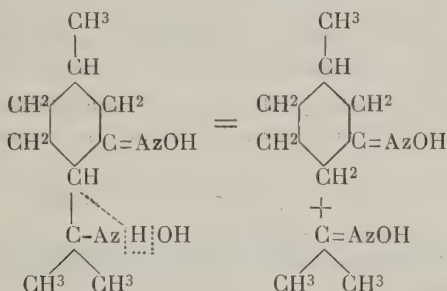
(1) TIEMANN et SCHMIDT, *loc. cit.*

(2) BARBIER, *Comptes rendus*, 1892, t. 114, p. 126.

d'oxime réagit sur une seconde molécule d'hydroxylamine :



en donnant un composé que la distillation dans le vide décompose en acétoxime et β -méthylcyclohexanonoxime :



tandis que l'oxime normale distille sans décomposition.

Nous ferons remarquer de plus que la pulégone peut contenir une certaine quantité des deux isopulégones α et β , découvertes par Tiemann et Schmidt (1) et par C. Harries et Roeder (2), qui fournissent des oximes normales et distillables. Cette question semble impossible à résoudre, car il n'existe pas de méthodes permettant de séparer ces diverses oximes.

Il résulte de là que la portion 110-112° sous 20 mm. de l'essence de pouliot contient de la pulégone, du menthol, dont j'évalue la quantité à 10 0/0 environ et peut être de l' α ou de la β -isopulégone.

Examen des autres portions de l'essence de pouliot.

Les autres portions de l'essence de pouliot ont été soumises à trois reprises à la distillation fractionnée à la colonne dans le vide,

(1) TIEMANN et SCHMIDT, *loc. cit.*

(2) HARBIES et RÖDER, *D. ch. G.*, 1899, t. 32, p. 3357; *Bull. Soc. chim.* (3), 1900, t. 24, p. 505.

dans les conditions déjà indiquées. J'ai obtenu une portion assez importante, bouillant de 60 à 90° sous 20 mm. et une autre passant de 90-110° sous la même pression.

Nous avons traité la portion 90-110° par le bisulfite de sodium, suivant les indications de MM. Baeyer et Henrich (2), c'est-à-dire en présence d'alcool, dans le but d'en séparer le plus possible la pulégone qui y resterait mélangée. Après avoir enlevé les cristaux du dérivé bisulfitique, j'ai évaporé dans le vide la solution hydroalcoolique pour chasser l'alcool; l'huile non combinée s'est alors séparée. Je l'ai recueillie, lavée au carbonate de sodium et distillée dans le vide où elle bout à 90-100° sous 20 mm; j'en ai traité une portion par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de sodium en solution hydroalcoolique.

Il s'est déposé des cristaux, qui après une cristallisation dans l'alcool méthylique bouillant se déposent sous forme de belles aiguilles incolores, fondant à 184°, qui est le point de fusion de la semicarbazone de la menthone. Les résultats analytiques montrent également que j'ai bien entre les mains la semicarbazone de la menthone.

Analyse. — Trouvé : C, 62.01 ; H, 10.11 — calculé pour $C^{11}H^{21}Az^3O$: C, 62.55 ; H, 9.95.

Comme on le voit, l'essence de pouliot contient, outre le menthol, de la menthone.

La portion inférieure de l'essence de pouliot possède une odeur de terpènes; je l'ai distillée à plusieurs reprises sur le sodium dans le but de détruire tous les corps oxygénés qui s'y rencontrent. La distillation a été faite à la pression ordinaire avec une colonne à cinq boules, mais elle n'a pas conduit à une séparation nette, après trois distillations. Il semble certain qu'on a à faire à un mélange de terpènes di- et tétratomique.

J'ai isolé les portions :

1° 155-160°; 2° 160-161°; 3° 161-167°;
4° 167-170°; 5° 170-173°.

Analyse de la portion 160-161°. — Trouvé : C, 86.81 ; H, 12.12 — calculé pour $C^{10}H^{16}$: C, 88.23 ; H, 11.76.

On voit que malgré le traitement au sodium, le produit contient encore 1 0/0 d'oxygène; cela semble indiquer que ce terpène contient un éther oxyde, probablement du cinéol.

(1) BAEYER et HENRICH, *Berl. Ber.*, 1895, t. 28, p. 652.

Pouvoir rotatoire de la portion 155-160°. — $[\alpha]_D = -15^{\circ}46'$.

Analyse de la portion 167-170°. — Trouvé : C, 85.903 ; H, 12.16 — calculé pour $C^{10}H^{16}$: C, 88.23 ; H, 11.76.

Ici encore on voit que le produit contient de l'oxygène malgré les traitements au sodium.

Pouvoir rotatoire de la portion 170-173°. — $[\alpha]_D = -52^{\circ}11'$.

Cette dernière portion donne avec peine un tétrabromure cristallisé, qui fond peu nettement à 106-109°, ce qui semble indiquer et ce qui s'accorde avec le pouvoir rotatoire trouvé, que cet hydrocarbure est surtout formé d'un mélange de dipentène et de limonène gauche (citrène), dont les tétrabromures fondent respectivement à 124° et à 104°.

Cette portion 170-173°, traitée par le nitrite d'amyle en solution alcool-acétochlorhydrique donne un nitrosochlorure peu abondant, mais très bien cristallisé, fondant à 133° et que je n'ai pu identifier jusqu'ici.

La très petite quantité de terpènes, existant dans l'essence de pouliot, ne m'a pas permis de pousser plus loin mes recherches.

(Laboratoire de M. Bouveault, Institut chimique de Nancy.)

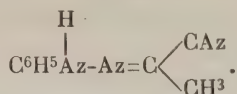
N° 30. — Action des éthers alcoylcyanacétiques sur les chlorures diazoïques ; par M. FAVREL.

Dans une note précédente, on a vu que les éthers acidylecyanacétiques mis en présence des chlorures diazoïques ou tétrazoïques en solution acétique, donnaient les mêmes produits que ceux obtenus en faisant réagir le cyanacétate d'éthyle sur ces mêmes chlorures.

Ce résultat a été interprété en disant que s'il se forme des azoïques mixtes dans ces conditions, ils sont immédiatement décomposés par l'eau. Le radical substitué des éthers alcoylcyanacétiques étant plus difficilement éliminé par l'action des réactifs que celui des éthers acidylecyanacétiques, on pouvait espérer que leur action sur les diazoïques donnerait naissance à des azoïques mixtes stables dont la comparaison avec les alcoylbenzène-azocyanacétates préparés par M. Haller, infirmerait ou confirmerait les conclusions de la note précédente.

C'est dans cet ordre d'idées que j'ai entrepris cette étude, en me servant pour cela du méthylecyanacétate de méthyle et de l'éthylecyanacétate d'éthyle, qui peuvent être obtenus tous les deux à l'état de pureté, en suivant le mode de préparation indiquée par M. Haller et par M. Louis Henry.

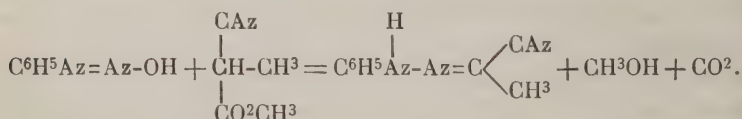
Phénylhydrazone du cyanure d'acétyle
(Phénylhydrazone-2-propane nitrile-1)



100 centimètres cubes de solution normale de chlorhydrate d'aniline à trois molécules d'acide chlorhydrique par litre sont refroidis à zéro, puis additionnés peu à peu d'un égal volume de liqueur normale de nitrite de soude. Dans la solution du chlorure de diazobenzène obtenu, on verse 11^{gr},3 de méthylecyanacétate de méthyle et ensuite de la soude étendue jusqu'à réaction alcaline, en agitant vivement.

Peu de temps après, il se dépose au sein du mélange un liquide huileux jaune, qui se solidifie au bout de deux ou trois jours. Si on le sépare du reste du mélange et qu'on l'agite avec de la lessive de soude étendue de deux fois son volume d'eau, il se prend immédiatement en une masse cristalline. Après plusieurs cristallisations dans le benzène, on finit par obtenir des petits cristaux lamelleux blancs, fondant à 150-151°.

Ils ont la composition de la phénylhydrazone du nitrile pyruvique, dont la production peut être expliquée par l'équation :



Pour démontrer l'exactitude de cette hypothèse, 5 grammes de ce corps ont été chauffés au bain-marie avec 100 centimètres cubes d'alcool à 70°, renfermant 10 grammes de soude en dissolution. Lorsque le dégagement de gaz ammoniac est à peu près terminé, le liquide est étendu d'eau, filtré, et le filtratum est additionné d'acide chlorhydrique en excès.

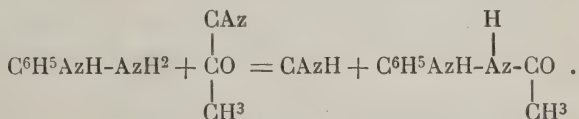
Il se produit aussitôt un précipité jaune floconneux qui, après lavage et dessiccation, est dissous dans l'alcool absolu et abandonné à la cristallisation. Les cristaux obtenus sont constitués par la phénylhydrazone de l'acide pyruvique ou acide- α -phénylazopropionique (1), comme le démontrent l'analyse et le point de fusion 181-183°.

(1) FISCHER et JOURDAN, *D. ch. G.*, 1883, t. 16, p. 2241. — JAPP et KLINGEMANN, *D. ch. G.*, 1887, t. 20, p. 2942.

Pour qu'il en soit ainsi, il faut admettre que la réaction précédente donne bien naissance à la phénylhydrazone du nitrile pyruvique. On peut, en effet, remarquer que le corps en question se produit en solution alcaline; que sa transformation en phénylhydrazone de l'acide pyruvique s'est effectuée également en solution alcaline, et qu'il y a peu de probabilités pour que dans ces circonstances il y ait eu transposition moléculaire, pendant la transformation du premier corps dans le second.

Pour donner une deuxième preuve de la réalité de cette constitution, j'ai fait réagir la phénylhydrazine sur le nitrile pyruvique (ou cyanure d'acétyle) en solution étherée, espérant ainsi obtenir la phénylhydrazone du nitrile pyruvique, qui devait être identique avec le produit résultant de l'action du chlorure de diazobenzène sur le méthylcyanacétate de méthyle.

Au lieu de l'hydrazone attendue, j'ai obtenu de l'acide cyanhydrique, et de l'acétylphénylhydrazine symétrique fondant à 128-129°, dont l'équation suivante explique la formation :



Ce résultat, dont j'ai signalé déjà un autre exemple (1), n'a rien qui doive surprendre, et montre que dans les nitriles cétones en position 1.2, le radical CAz fonctionne absolument comme le chlore, le brome, dans les chlorures et bromures à radicaux acides; ce sont, en d'autres termes, de véritables cyanures de radicaux acides.

On peut, du reste, dans la réaction qui donne naissance à la phénylhydrazone du nitrile pyruvique, constater qu'il y a effectivement élimination de gaz carbonique. Il suffit pour cela, d'opérer en vase fermé et d'ajouter au liquide séparé de l'huile qui a pris naissance de l'acide chlorhydrique pour observer un abondant dégagement de gaz carbonique.

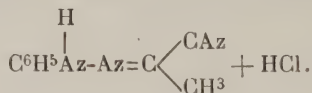
Enfin, la réaction se passe de la même façon, si au lieu de l'effectuer en solution alcaline on l'essaye en solution acétique, on observe alors directement le dégagement de gaz carbonique pendant tout le temps que dure l'opération, et on constate que le produit obtenu est beaucoup plus pur.

La phénylhydrazone du nitrile pyruvique après cristallisation

(1) FAVREL, *Bull. Soc. chim.*, 1897, t. 2, p. 649.

dans le benzène, se présente sous forme de petites lamelles blanches, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, le toluène, le xylène et la nitrobenzine.

En saturant de gaz chlorhydrique la solution alcoolique, on obtient un précipité jaune clair cristallin fondant à 197-198°, soluble sans décomposition dans l'eau froide, dans laquelle il cristallise en petites aiguilles incolores; c'est le chlorhydrate de la phénylhydrazone du nitrile pyruvique ayant pour formule :



Ce chlorhydrate, traité par une solution de carbonate de soude, est décomposé avec mise en liberté de gaz carbonique, de phénylhydrazone du nitrile pyruvique et formation de chlorure de sodium.

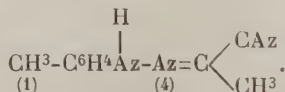
La phénylhydrazone du cyanure d'acétyle, soumise à l'action du chlorure d'acétyle, du chlorure de benzoyle, de l'anhydride acétique, n'a fourni ni isomère du corps primitif ni dérivé benzoylé ou acétylé.

Les solutions alcooliques, additionnées d'éthylate de sodium puis soumises à l'évaporation dans le vide, laissent déposer le corps primitif fondant à 151-152°. Il n'y a donc pas formation de dérivé sodé.

Enfin, les solutions alcooliques alcalines, additionnées d'acide chlorhydrique ou soumises à l'action du gaz carbonique, donnent le même corps fondant à 151-152°.

Analyse. — Trouvé : C, 68.07 et 68.00 ; H, 6.03 et 5.68 ; Az, 26.41 et 26.26 — calculé pour $\text{C}^9\text{H}^9\text{Az}^3$: C, 67.92 ; H, 5.66 ; Az, 26.41.

Paratolulyhydrazone du cyanure d'acétyle
(Paratolulyhydrazone-2-propane nitrile-1)

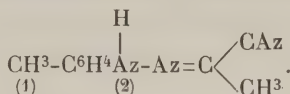


On obtient ce corps en faisant réagir un dixième de molécule de chlorure de diazoparatoluyle sur 11^{sr},3 de méthylecyanacétate de méthyle, en solution alcaline ou acétique. L'huile qui se sépare ainsi, agitée avec une solution de soude étendue, se prend rapidement en masse. Celle-ci, après essorage, est dissoute dans

l'alcool qui abandonne par évaporation des petits cristaux jaunes grenus constituant le corps cherché. Point de fusion : 166°. Rendement 25 0/0.

Analyse. — Trouvé : C, 69.41 et 69.29 ; H, 6.41 et 6.52 ; Az, 24.37 et 24.32 — calculé pour $C^{10}H^{11}Az^3$: C, 69.36 ; H, 6.35 ; Az, 24.27.

Orthotoluyldiazone du cyanure d'acétyle
(Orthotoluyldiazone-2-propane nitrile-1)

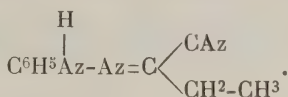


Le mode de préparation de ce corps ne diffère en rien de celui des deux corps précédemment décrits. Il suffit de faire réagir le chlorure de diazo-orthotoluyle et le méthylcyanacétate de méthyle en proportion équimoléculaire. On arrive au même résultat encore en remplaçant le méthylcyanacétate de méthyle par une proportion équivalente de méthylcyanacétate d'éthyle. Il cristallise dans la benzine ou l'alcool et fond à 131-132°.

Rendement 28 0/0 en produit brut.

Analyse. — Trouvé : C, 69.20 et 69.27 ; H, 6.43 et 6.59 ; Az, 24.10 et 24.34 — calculé pour $C^{10}H^{11}Az^3$: C, 69.36 ; H, 6.35 ; Az, 24.27.

Phényldiazone du cyanure de propionyle
(Phényldiazone-2-butane nitrile-1)



Dans les réactions qui ont donné naissance aux hydrazones du nitrile pyruvique, le groupe CH_3 du méthylcyanacétate de méthyle reste fixé au carbone central du corps primitif.

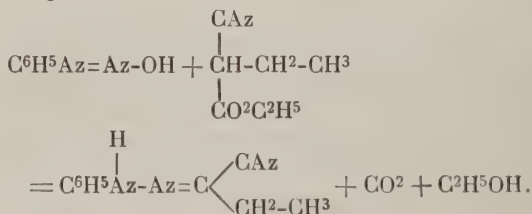
Si la réaction se passe de la même façon avec l'éthylcyanacétate d'éthyle, les corps qui résulteront de l'action de cet éther sur les chlorures diazoïques seront les hydrazones du cyanure de propionyle.

100 centimètres cubes de dissolution normale de chlorhydrate d'aniline à trois molécules d'acide chlorhydrique par litre, sont diazotés comme à l'ordinaire. Le chlorure de diazobenzène produit est additionné de 14.20 d'éthylcyanacétate d'éthyle, puis de soude

jusqu'à réaction alcaline, et le tout est maintenu à zéro pendant plusieurs heures. Il se sépare alors une couche huileuse, qui se prend en masse au bout de quelques jours.

En opérant en solution acétique on obtient une réaction aussi nette en même temps qu'on évite la formation d'un certain nombre d'impuretés, mais pour provoquer la cristallisation de l'huile séparée il faut ajouter de la soude étendue.

Quel que soit le mode opératoire suivi, le produit brut est dissous dans l'alcool et soumis à la cristallisation. Les cristaux jaunes obtenus fondent à 81-82° et ont la composition de la phénylhydrazone du cyanure de propionyle dont la production s'explique par l'équation :



La solution alcoolique de ce corps, additionnée de soude aqueuse et chauffée jusqu'à cessation de dégagement de gaz ammoniac, donne un liquide qui renferme le phénylhydrazone-2-butane oïque-1 déjà obtenu par Francis Japp et Klingemann (1).

On peut conclure de là que le corps fondant à 81° est bien le phénylhydrazone-2-butane nitrile-1 ou phénylhydrazone du cyanure de propionyle; sa transformation dans le produit découvert par Francis Japp et Klingemann, n'ayant pu être accompagnée de transposition moléculaire puisqu'elle s'est effectuée en solution alcaline.

L'exactitude de la réaction précédente se trouve encore confirmée par la production du gaz carbonique, qui s'observe quand on opère soit en solution alcaline, soit en solution acétique.

Comme pour la phénylhydrazone du cyanure d'acétyle, il a été impossible d'obtenir un deuxième isomère par l'action du chlorure d'acétyle, de benzoyle, de l'anhydride acétique,

Les résultats sont encore négatifs si l'on sature les solutions alcooliques alcalines de la phénylhydrazone du cyanure de propionyle par l'acide chlorhydrique ou carbonique. Dans les deux cas, on obtient le corps fondant à 81-82°.

(1) Francis JAPP et KLINGEMANN, *D. ch. G.*, 1887, t. 20, p. 2942.

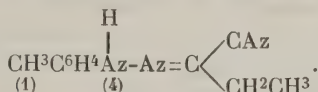
Enfin, l'éthylate de sodium ajouté à la solution alcoolique du produit ne donne encore par évaporation que les cristaux primitifs fondant à 81-82°. Rendement en produit brut, 31 0/0.

Analyse. — Trouvé : C, 69.23 et 69.22; H, 6.53 et 6.44; Az, 24.26 et 24.27 — calculé pour $C^{10}H^{11}Az^3$: C, 69.36; H, 6.35; Az, 24.27.

Poids moléculaire trouvé..... 179

Poids moléculaire calculé pour $C^{10}H^{11}Az^3$ 173

Paratoluyldiazone du cyanure de propionyle
(Paratoluyldiazone-2-butane nitrile-1)



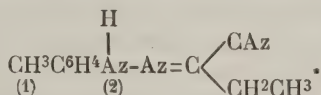
Il suffit, pour l'obtenir, de remplacer dans la préparation du corps précédent 100 cc. d'aniline normale par un égal volume de solution contenant 107 gr. de paratoluidine et 6 molécules d'acide chlorhydrique par litre.

En maintenant les corps réagissant à la température de zéro pendant plusieurs heures, on provoque la séparation d'une couche huileuse qui se solidifie par addition de soude diluée. La partie solide, dissoute dans l'alcool, donne par évaporation de ce dernier des cristaux pulvérulents fondant à 143-144°.

Rendement, 25 0/0 en produit brut.

Analyse. — Trouvé : C, 70.62 et 70.42; H, 7.04 et 7.11; Az, 22.54 — calculé pour $C^{11}H^{13}Az^3$: C, 70.59; H, 6.95; Az, 22.45.

Orthotoluyldiazone du cyanure de propionyle
(Orthotoluyldiazone-2-butane nitrile-1)



La préparation de ce corps n'offre rien de particulier, si ce n'est que les rendements sont plus faibles que pour les corps précédents et n'atteignent que 15 0/0.

Cristaux jaunes fondant à 114-115°.

Analyse. — Trouvé : C, 70.34; H, 7.15; Az, 22.53 et 22.42 — calculé pour $C^{11}H^{14}Az^3$: C, 70.59; H, 6.95; Az, 22.45.

De l'étude qui vient d'être faite il résulte que la réaction des éthers alcoylcyanacétiques sur les chlorures diazoïques est générale et qu'elle donne naissance à des hydrazones, en même

temps qu'il y a élimination d'acide carbonique et d'alcool. Dans aucun cas on n'observe la production d'un azoïque mixte stable, bien que les conditions relatives à leur formation soient aussi favorables que possible. La conclusion de ce fait est que les azoïques mixtes de ce type n'existent pas, ou que, dans tous les cas, ils sont immédiatement décomposés par l'eau.

Les dérivés alcoylés des benzène-azocyanacétates sont, au contraire, très stables, puisque l'action de la potasse concentrée a simplement pour effet de les saponifier. Ils doivent, dès lors, avoir une constitution différente de celle d'un azoïque mixte, et ne peuvent être, par suite, que des hydrazones.

L'étude de l'action des éthers acidylicyanacétiques, comme celle des éthers alcoylcyanacétiques sur les chlorures diazoïques, aboutit donc au même résultat, savoir :

Les dérivés de substitution des benzène-azocyanacétates sont des hydrazones, comme les benzène-azocyanacétates eux-mêmes.

N° 31. — Action des éthers acidylicyanacétiques sur les chlorures diazoïques et tétrazoïques ; par M. FAVREL.

Les travaux relatifs à l'action des chlorures diazoïques sur les éthers cyanacétiques sodés ont montré que le sodium était éliminé à l'état de chlorure, et que les deux restes monovalents, se soudaient, pour former soit un azoïque mixte, soit un hydrazone.

Il semble naturel de penser que les dérivés monosubstitués de ces mêmes éthers, qui possèdent encore un atome d'hydrogène remplaçable par du sodium, seront susceptibles de réagir de la même façon sur les chlorures diazoïques. Si cette réaction n'est accompagnée ni de transposition moléculaire, ni de décomposition elle devra aboutir à la formation d'un azoïque mixte.

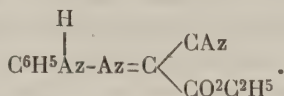
En comparant les produits ainsi obtenus à ceux qui résultent de l'action des iodures alcooliques ou des chlorures acides, sur les dérivés sodés des corps désignés sous le nom de benzène-azocyanacétates, on pourra établir la nature de ces derniers et dire si ce sont des azoïques mixtes ou des hydrazones.

C'est dans ce but que j'ai entrepris cette étude, qui a d'abord été effectuée sur les éthers cyanacétiques à radicaux acides suivants : acétylcyanacétate d'éthyle, propionylcyanacétate d'éthyle, isobutyrylcyanacétate d'éthyle, isovalérylcyanacétate d'éthyle et benzoylcyanacétate d'éthyle. J'ai préparé tous ces éthers en employant l'une des méthodes indiquées par M. Haller, consistant dans l'ac-

tion des chlorures acides sur le sodo-cyanacétate d'éthyle. Trois d'entre eux, les dérivés acétylés, isovalérylés et benzoylés, ont pu être obtenus cristallisés. Quant aux autres, leur pureté a été contrôlée par l'analyse élémentaire.

Phénylhydrazone-cyanacétate d'éthyle.

(Phénylhydrazone-2-propane nitrile-1-oate d'éthyle-3)



L'action du chlorure de diazobenzène sur l'acétylcyanacétate d'éthyle a été d'abord essayée en faisant réagir l'éther sodé sur le chlorure diazoïque, en présence d'un excès de soude. Quel que soit l'ordre suivant lequel on opère le mélange, l'addition de soude provoque un dégagement de gaz et il reste finalement une huile rougeâtre, d'où il est impossible de retirer un produit défini.

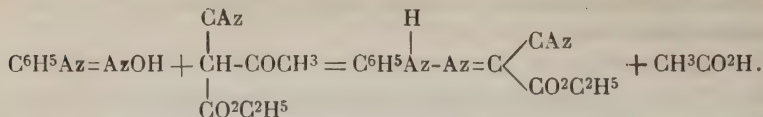
Il n'en est plus de même si l'on opère en solution acétique.

100 cc. de solution normale d'aniline à trois molécules d'acide chlorhydrique par litre, sont diazotés au moyen de la quantité équivalente de nitrite de soude et additionnés ensuite de 50 gr. d'acétate de soude dissous dans 200 cc. d'eau. On retire alors la glace de la solution de chlorure de diazobenzène et on laisse la température de ce dernier remonter jusque vers 15°, pour éviter la solidification des 15^{gr}, 50 d'acétylcyanacétate d'éthyle dissous dans 50 cc. d'alcool qui y sont alors versés. Après une vive agitation on obtient un liquide transparent, qui est abandonné à lui-même dans un lieu frais pendant 24 heures. Au bout de ce temps, on trouve au fond du vase un précipité cristallin jaune qui, après lavage, est jeté sur une plaque poreuse et ainsi débarrassé d'un liquide coloré qui l'accompagne. Il est alors facile de reconnaître à la loupe deux espèces de cristaux dans le produit restant. Les uns, tabulaires, fondent à 85°, les autres, aiguillés, fondent à 125°

En dissolvant le précipité dans l'alcool chaud, on observe que les premiers cristaux qui se déposent fondent à 125°, tandis que ceux fondant à 85° restent en dissolution et n'apparaissent que plus tard. Les premiers comme les seconds se dissolvent dans la soude étendue, et ces solutions, saturées d'acide carbonique, laissent déposer des précipités qui, après redissolution dans l'alcool, donnent uniquement les cristaux fondant à 85°.

Tous ces caractères sont bien ceux du corps désigné par M. Haller

sous le nom de benzène-azocyanacétate d'éthyle et sa production peut s'expliquer par l'équation suivante :

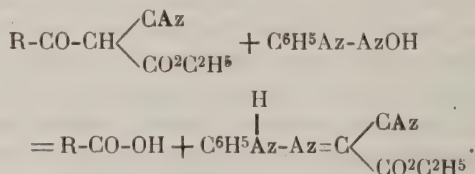


Du reste, la production de l'acide acétique dans la réaction peut être mise en évidence, en remplaçant, dans la préparation précédente, l'acétate de soude par une égale quantité de tartrate alcalin. Il suffit, une fois l'opération terminée, d'épuiser le liquide restant par l'éther, pour obtenir un mélange dans lequel il est facile de caractériser l'acide acétique.

Analyse. — Trouvé : C, 60,52 et 60,65 ; H, 5,17 et 5,29 ; Az, 19,26 et 19,24 — calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{Az}^3\text{O}^2$: C, 60,82 ; H, 5,06, Az, 19,35.

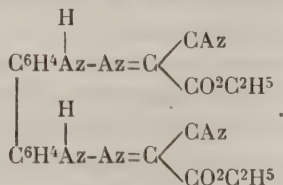
Si on remplace, dans la préparation précédente, les 15^{gr}, 50 d'acétylcyanacétate d'éthyle par une quantité équivalente de propionylcyanacétate d'éthyle, d'isobutyrylcyanacétate d'éthyle, de benzoylcyanacétate d'éthyle, les résultats sont identiques aux précédents ; on obtient toujours l'éther α fondant à 125°, mélangé à quelques cristaux d'éther β .

La réaction peut donc se traduire par l'équation générale :



Diphényldihydrazone-cyanacétate d'éthyle.

(Diphényldihydrazone-2-propane nitrile-1-oate d'éthyle-3).



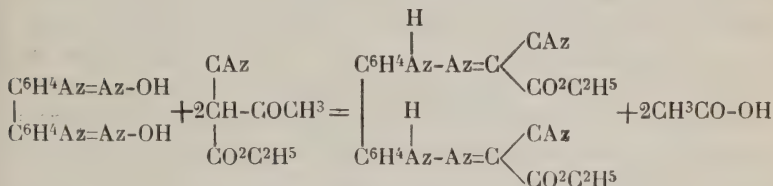
L'action du chlorure de tétrazodiphényle sur l'acétylcyanacétate d'éthyle en solution alcaline, n'a pas fourni de produits susceptibles d'être purifiés. Au moment de l'addition de soude au mélange, il se produit un dégagement de gaz, et il reste une matière gou-

dronneuse très colorée, d'où on ne peut retirer aucun produit cristallisé.

En opérant en solution acétique, au contraire, on observe une réaction très nette.

9^{sr}, 20 de benzidine, dissous dans un mélange de 25 cc. d'acide chlorhydrique et 250 cc. d'eau, sont diazotés au moyen de 100 cc. de nitrite de soude normal. Le chlorure tétrazoïque, amené en solution acétique par addition d'acétate de soude, est porté à la température de 15°. En versant dans la solution 15^{sr}, 50 d'acétylcyanacétate d'éthyle, on détermine presque aussitôt la formation d'un précipité jaune.

Après deux ou trois cristallisations dans la nitrobenzine bouillante, on obtient des petits cristaux fondant à 204-206° et ayant l'apparence et la composition du diphényldihydrazone-cyanacétate d'éthyle, dont la production peut s'expliquer par l'équation :



Analyse. — Trouvé: C, 61,12 et 61,30; H, 5,23 et 5,13; Az, 19,29 et 19,50 — calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{20}\text{Az}^6\text{O}^4$: C, 61,11; H, 4,62; Az, 19,44.

En répétant la même réaction avec l'isobutyrylcyanacétate d'éthyle, le benzoylcyanacétate d'éthyle, on obtient des résultats identiques, c'est-à-dire le corps fondant à 204-206°.

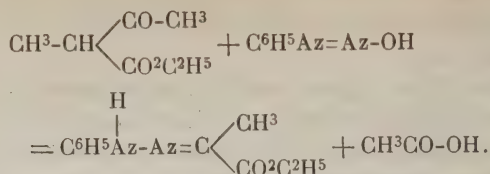
Quant aux autres éthers, ils fournissent, dans les mêmes circonstances, des produits dont la composition est voisine de celle du diphényldihydrazone-cyanacétate d'éthyle, mais qu'il n'a pas été possible de purifier par cristallisation.

En résumé, les chlorures diazoïques et tétrazoïques réagissent sur les éthers acidylcyanacétiques avec élimination du groupe acide substitué et formation des corps déjà obtenus par l'action des chlorures diazoïques ou tétrazoïques sur les éthers cyanacétiques.

MM. Japp et Klingemann (1) ont déjà montré que le méthylacétylacétate d'éthyle, mis en présence du chlorure de diazobenzène,

(1) FRANCIS JAPP et KLINGEMANN, *D. ch. G.*, 1887. t. 20, p. 2942.

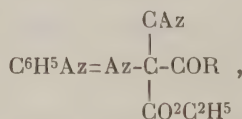
éprouvait une décomposition semblable et pouvant se traduire par l'équation :



Cette réaction pourrait s'expliquer en remarquant que les auteurs précédents l'effectuaient en solution alcaline.

Les éthers acidylcyanacétiques, comme on l'a vu, réagissent au contraire très bien en solution acétique sur les chlorures diazoïques ou tétrazoïques. Dès lors, cette réaction ne saurait être attribuée à une décomposition préalable de l'éther acidylcyanacétique par le liquide au sein duquel se fait la combinaison.

On peut dire que s'il se forme un azoïque mixte du type :



il est immédiatement décomposé par l'eau.

Comme pareil fait n'a pas été observé pour les dérivés acidylés des benzène-azocyanacétates, il faut en conclure qu'ils n'ont pas la constitution d'azoïques mixtes du type précédent, mais bien celle d'hydrazones.

N° 32. — Contribution à l'étude des modifications chimiques chez la plante soumise à l'influence du chlorure de sodium; par MM. E. CHARABOT et A. HÉBERT.

Après avoir résolu le problème de l'évolution des composés terpéniques, après avoir établi les relations qui existent entre les principales fonctions végétales et le sens des réactions chimiques modifiant, au sein de la plante, la nature de ces composés, il importait de chercher une méthode permettant, en quelque sorte, de se rendre maître de ces réactions, de diriger le travail de la cellule dans le sens favorable à l'élaboration de tel ou tel principe.

Une fois la question traitée dans le cas particulier des composés terpéniques, composés que l'on connaît bien aujourd'hui, qui peuvent être facilement isolés et dosés, et qui, par conséquent, se

prêtent merveilleusement à de semblables recherches, il sera aisé de donner aux faits une portée plus générale en ce qui concerne les phénomènes fondamentaux, pour la plupart mystérieux encore, de la vie végétale.

L'un de nous (1) a montré déjà le rôle favorable qu'exerce la fonction chlorophyllienne sur la formation des éthers chez la plante; mais, en l'état des connaissances, la question ne pouvait être envisagée qu'indépendamment de certaines conditions de milieu : celles relatives à la nature chimique du sol. Or il convient précisément d'attribuer à ces conditions de milieu une importance capitale en ce qui concerne les modifications subies par la matière au sein de la plante. Aussi avons-nous entrepris l'étude de l'influence des sels minéraux ajoutés au sol sur la marche des phénomènes bio-chimiques, en même temps que nous avons recherché comment varie la matière minérale au fur et à mesure de la végétation.

Il est facile de concevoir combien complexe doit être le rôle des sels minéraux : par leur action sur la fonction assimilatrice, ils sont susceptibles de favoriser ou d'entraver l'éthérification; en modifiant le pouvoir respiratoire de la plante, ils exercent une influence sur la formation des produits d'oxydation; en réduisant ou accentuant la transpiration, ils peuvent changer la durée du séjour de tel ou tel principe dans tel ou tel organe; la proportion des alcalis empruntés au sol devenant différente, la vitesse et la limite d'éthérification deviennent différentes aussi, car, ainsi que l'on fait remarquer MM. Berthelot et André, ces alcalis viennent neutraliser les acides dans la plante.

Ces influences multiples, et nous n'avons certainement énuméré qu'un petit nombre d'entre elles, sont souvent antagonistes. Il était donc impossible de déterminer, autrement que par l'expérience directe, leurs conséquences au point de vue de l'évolution des principes immédiats de la plante.

Dans une première série de recherches, nous avons étudié séparément les *modifications chimiques résultant de l'addition au sol de deux sels, le chlorure de sodium et le nitrate de sodium, l'un entravant et l'autre favorisant le développement de la plante.*

Nous avons expérimenté sur la menthe poivrée qui élabore un alcool terpénique, ses éthers et la cétone correspondante, en proportions assez notables pour permettre de saisir les variations susceptibles de se produire. Tenant compte des résultats fournis

(1) E. CHARABOT, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 25, p. 259.

par ces recherches, nous nous proposons de donner à notre travail une étendue plus grande, de multiplier le nombre et la nature des déterminations jusqu'à obtenir des conclusions ayant un caractère suffisant de généralité.

Ce mémoire sera consacré à l'étude des variations chimiques dues au chlorure de sodium chez la menthe poivrée.

I. — Conditions de culture.

Le terrain affecté à nos cultures comprenait vingt-neuf rangées de menthe poivrée (*Mentha piperita*) occupant chacune une longueur de 4 mètres environ et distantes l'une de l'autre d'à peu près 0^m,50.

L'analyse de la terre sur laquelle a été faite cette plantation a donné les résultats suivants :

Cailloux	250 ‰
Terre fine et sèche.....	750
Azote (en millièmes de la terre fine et sèche)	1.44
Chaux (exprimée en CaO p. 1000 de terre fine et sèche).....	309.45
Ac. phosphorique (exprimé en P ² O ⁵ p. 1000 de terre fine et sèche)	2.85
Potasse (exprimée en K ² O p. 1000 de terre fine et sèche)	1.74

Le 15 mai 1901, les plantes atteignaient une hauteur moyenne de 10 centimètres. On a répandu 100 kg. environ d'engrais humain sur le terrain planté de menthe poivrée, ce qui correspond à peu près à 3^{kg},5 par rangée.

Trois jours après, c'est-à-dire le 18 mai, nous avons arraché trois pieds pour l'analyse.

Deux pieds ont été prélevés le 23 mai, et, ce jour-là, 6 rangées de plantes ont été arrosées avec une solution de 500 gr. de chlorure de sodium dans environ 20 litres d'eau, les autres rangées avec une solution de 500 gr. de nitrate de sodium; quant aux 17 rangées restantes, elles ont été arrosées avec une quantité proportionnelle d'eau ne renfermant en dissolution aucun sel.

Nous rapprocherons, dans ce mémoire, les résultats fournis par l'étude des plantes cultivées normalement, c'est-à-dire sans addition de sels au sol, à ceux donnés par l'étude des plantes récoltées dans le sol additionné de chlorure de sodium. Nous comparerons prochainement les conclusions qui en découlent avec celles que fournira l'examen des plantes cultivées au moyen du nitrate de sodium.

Des pieds moyens ont été, aux dates suivantes, prélevés pour l'analyse dans chacun des trois lots correspondant aux trois genres de culture :

Le 1^{er} juin (1 pied). L'effet des sels est déjà manifeste, les plantes cultivées au nitrate de sodium sont plus vertes, celles cultivées au chlorure de sodium portent des feuilles à grosses nervures violacées.

3 août (2 pieds). La floraison est abondante.

20 août (3 pieds). Maturité complète.

16 septembre (2 pieds). Les pétales se sont desséchés et sont, pour la plupart, tombés. L'un des deux pieds prélevés dans le lot correspondant à la culture au chlorure de sodium paraissait un peu supérieur à la moyenne; les nombres indiquant les proportions relatives des divers principes conserveront néanmoins toute leur signification.

Dans l'impossibilité de faire le dénombrement des sujets cultivés, nous avons pesé les plantes contenues dans chaque rangée et, connaissant le poids d'un pied provenant de chacun des lots, nous avons calculé que le terrain additionné de chlorure de sodium renfermait 78 pieds par rangée, tandis que le sol non additionné de sels minéraux n'en contenait que 58. D'ailleurs le nombre de pieds par rangée sera d'autant plus faible que la végétation aura été plus vigoureuse. C'est ainsi que les plantes cultivées au nitrate se trouveront seulement au nombre de 44, en moyenne, par rangée.

Pour l'étude de l'évolution des composés terpéniques nous avons fait des coupes aux dates ci-dessous :

18 juillet. Les inflorescences sont nettement dessinées, mais les fleurs ne sont pas encore entièrement épanouies. On a coupé 4 rangées, soit 14 kgr. de plantes cultivées normalement qui ont donné 23^{gr},47 d'essence (rendement 0,1676 0/0).

24 juillet. Floraison abondante. Deux rangées cultivées normalement ont donné 11^{kg},5 de plantes et celles-ci 23^{gr},42 d'essence (rendement 0,2036 0/0). Deux rangées cultivées au chlorure de sodium renfermaient 10^{kg},5 de plantes qui ont fourni 20^{gr},32 d'essence (rendement 0,1935 0/0).

20 août. Maturité complète. Dans le but de comparer les essences contenues dans les organes chlorophylliens, nous avons éliminé les inflorescences et les parties inférieures violacées des tiges. Une rangée cultivée normalement pesant 6 kilogr. a fourni 3 kilogr. de matériaux chlorophylliens d'où nous avons extrait 0^{gr},921 d'essence (rendement 0,033 0/0). Une rangée et demie

cultivée au *chlorure de sodium* pesait 7^{kg},800 et a donné 3^{kg},800 de matériaux chlorophylliens contenant 1^{gr},478 d'essence (rendement 0,039 0/0).

16 septembre. Après la chute des pétales et la dessiccation partielle des inflorescences. Neuf rangées cultivées *normalement* ont fourni 34^{kg},9 de plantes et 114 gr. d'essence (rendement 0,355 0/0). Deux rangées et demie cultivées au *chlorure de sodium* ont donné 8^{kg},9 de plantes et 19^{gr},4 d'essence (rendement 0,218 0/0.)

Nous nous faisons un plaisir d'adresser ici nos remerciements à M. Laloue qui nous a secondés avec beaucoup d'intelligence dans le choix et le prélèvement des échantillons.

II. — Marche générale de la végétation.

Pour étudier la marche générale de la végétation, nous avons déterminé, aux divers stades du développement de la plante : le poids des principaux organes, leur richesse en matière sèche (par dessiccation à l'étuve à 105°), leur teneur en cendres, en eau et en matière organique.

Nous indiquons dans les tableaux qui suivent, les nombres obtenus :

18 mai 1901.

	POIDS PAR PIED.					PROPORTIONS RAPPORTÉES à 100 parties des divers organes frais.					PROPORTIONS des divers organes rapportées à 100 p. de plante	
	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	fraîche.	sèche.
Racines.....	gr 0,690	gr 0,462	gr 0,052	gr 0,528	gr 0,410	100.00	23.49	7.53	76.51	45.96	48.53	24.84
Tiges.....	6,860	0,413	0,022	0,747	0,091	100.00	43.44	2.56	86.86	40.58	23.41	47.33
Feuilles.....	2,470	0,377	0,081	4,793	0,296	100.00	47.34	3.73	82.66	43.61	58.34	57.83
Plante entière.....	3,720	0,652	0,455	3,068	0,497	100.00	47.52	4.47	82.48	43.35	100.00	100.00

23 mai 1901.

	POIDS PAR PIED.					PROPORTIONS RAPPORTÉES à 100 parties des divers organes frais.					PROPORTIONS des divers organes rapportées à 100 p. de plante	
	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	fraîche.	sèche.
Racines.....	gr 2,545	gr 0,705	gr 0,482	gr 1,840	gr 0,523	100.00	27.70	7.45	72.30	20.55	25.2	33.44
Tiges.....	2,845	0,415	0,075	2,430	0,340	100.00	44.58	2.64	85.42	41.94	28.4	49.51
Feuilles.....	4,710	1,007	0,265	3,703	0,742	100.00	21.38	5.62	78.62	45.76	46.6	47.35
Plante entière.....	10,400	2,127	0,522	7,973	1,605	100.00	21.05	5.16	78.93	45.89	100.00	100.00

	POIDS PAR PIED.					PROPORTIONS RAPPORTÉES à parties des divers organes frais.					PROPORTIONS des divers organes rapportées à 100 p. de plante	
	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	fraîche.	sèche.
1. Culture normale.												
Racines.....	29,5 ^{gr}	6,6 ^{gr}	2,652 ^{gr}	22,9 ^{gr}	3,948 ^{gr}	100.0	22.4	8.98	77.6	13.42	24.2	24.6
Tiges.....	37,0	9,0	0,860	28,0	8,140	100.0	24.3	2.32	75.7	21.98	30.3	33.6
Feuilles.....	25,5	5,4	0,850	20,4	4,250	100.0	20.0	3.33	80.0	16.67	20.9	19.0
Inflorescences.....	30,0	6,4	0,840	23,9	5,260	100.0	20.3	2.80	79.7	17.50	24.6	22.8
Plante entière.....	122,0	26,8	5,202	95,2	21,598	100.0	21.9	4.26	78.1	17.64	100.0	100.0
2. Culture au chlorure de sodium.												
Racines.....	23,5	4,9	1,535	18,6	3,365	100.0	20.8	6.53	79.2	14.27	24.0	24.0
Tiges.....	36,5	8,4	0,720	28,4	7,380	100.0	22.4	1.97	77.9	20.13	37.2	39.7
Feuilles.....	24,5	4,5	0,680	20,0	3,820	100.0	18.4	2.78	81.6	15.62	25.0	22.0
Inflorescences.....	13,5	2,9	0,292	10,6	2,608	100.0	21.5	2.16	78.5	19.34	13.8	14.3
Plante entière.....	98,0	20,4	3,227	77,6	17,173	100.0	20.8	3.29	79.2	17.51	100.0	100.0

20 août 1901 (maturité complète).

	POIDS PAR PIED.					PROPORTIONS RAPPORTÉES à 100 parties des divers organes frais.					PROPORTIONS des divers organes rapportées à 100 p. de plante	
	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	fraîche.	sèche.
1. Culture normale.												
Racines	18,7 ^{gr}	4,1 ^{gr}	6,881 ^{gr}	44,6 ^{gr}	3,219 ^{gr}	100,0	21,9	4,76	78,1	17,14	17,9	43,6
Tiges	57,3	14,7	1,243	42,6	13,457	100,0	25,6	2,17	74,4	23,43	45,9	48,8
Feuilles	26,7	5,3	0,872	21,4	4,428	100,0	19,8	3,27	80,2	16,53	21,3	17,6
Inflorescences	22,3	6,0	0,602	16,3	5,398	100,0	26,9	2,70	73,1	24,20	17,9	20,0
Plante entière.....	125,0	30,1	3,598	94,9	26,502	100,0	24,0	2,88	76,0	21,12	100,0	100,0
2. Culture au chlorure de sodium.												
Racines	17,0	3,9	1,017	13,1	2,883	100,0	22,3	5,98	77,7	16,32	23,8	21,6
Tiges	26,5	7,1	0,655	19,4	6,445	100,0	26,8	2,47	73,2	24,33	37,2	39,4
Feuilles.....	15,5	3,5	0,535	12,0	2,965	100,0	22,6	3,45	77,4	19,15	24,8	19,4
Inflorescences	12,25	3,5	0,353	8,75	3,147	100,0	20,4	2,88	79,6	17,52	17,2	19,6
Plante entière.....	71,25	18,0	2,560	53,25	15,440	100,0	25,2	3,59	74,8	21,61	100,0	100,0

16 septembre 1901 (après la chute des pétales).

	POIDS PAR PIED.					PROPORTIONS RAPPORTÉES à 100 parties de divers organes frais.					PROPORTIONS des divers organes rapportées à 100 p. de plante.	
	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	fraîche.	sèche.
1. Culture normale.												
Racines.....	gr 22,5	gr 7,6	gr 1,145	gr 14,9	gr 6,485	100,0	33,8	4,95	66,2	28,85	23,9	25,7
Tiges.....	42,0	12,1	0,957	29,9	11,143	100,0	28,8	2,28	71,2	26,52	41,1	44,4
Feuilles.....	48,0	5,3	0,705	12,7	4,595	100,0	29,4	3,92	70,6	25,48	19,1	17,9
Inflorescences.....	11,5	4,5	0,485	7,0	4,015	100,0	39,1	4,21	60,9	34,89	12,2	12,0
Plante entière.....	94,0	29,5	3,262	64,5	26,238	100,0	31,3	3,47	68,7	27,83	100,0	100,0
2. Culture au chlorure de sodium.												
Racines.....	22,5	7,6	1,055	14,9	6,545	100,0	33,8	4,69	66,2	29,11	23,0	21,7
Tiges.....	43,5	14,5	1,000	29,0	13,500	100,0	33,3	2,29	66,7	31,01	44,4	41,4
Feuilles.....	46,5	5,4	0,745	11,1	4,655	100,0	32,7	4,51	67,3	28,19	16,8	15,4
Inflorescences.....	45,5	7,5	0,794	8,0	6,706	100,0	48,3	5,12	51,7	43,18	15,8	21,5
Plante entière.....	98,0	35,0	3,594	63,0	31,406	100,0	34,7	3,65	65,3	31,03	100,0	100,0

Sans vouloir attribuer aux nombres consignés dans les tableaux ci-dessus une valeur trop absolue, à cause des difficultés que l'on rencontre dans le prélèvement des pieds moyens — et c'est pour cette raison que nous serons assez sobres de conclusions — nous pouvons cependant remarquer que l'addition de chlorure de sodium au sol a eu pour effet de ralentir le développement de la plante.

En jetant un coup d'œil d'ensemble sur les tableaux qui précèdent, on remarquera en outre les faits suivants :

Dès la seconde quinzaine de mai — et *avant la floraison* — il y a, dans la plante fraîche, prédominance des feuilles et des tiges et, dans la plante sèche, prédominance des feuilles et des racines ; la tige, siège principal de la circulation de la sève, étant alors la plus riche en eau, mais la plus pauvre en cendres et en matière organique ; et ceci, aussi bien dans les plantes cultivées normalement que dans celles cultivées au chlorure de sodium. Dans ces dernières, cependant, ce sont tout d'abord les feuilles qui renferment la plus faible proportion centésimale de matière organique.

Au moment de la floraison et à la fin de la végétation, prédominance marquée des tiges, comme matière fraîche et comme matière sèche. La proportion d'eau est alors considérable dans la feuille.

Les racines sont à peu près constamment les plus riches en cendres (il y a cependant à la fin de la végétation peu de différence avec les inflorescences), tandis que les tiges renferment les proportions les plus faibles de matières minérales.

La plante s'enrichit surtout en matière organique, la proportion centésimale de cendres ne subissant que de faibles variations. L'augmentation de la proportion relative de matière organique est, nous allons revenir sur ce point, plus sensible dans le cas de la culture au chlorure de sodium que dans celui de la culture normale. Quant à la proportion centésimale d'eau contenue dans la plante entière, elle va en diminuant constamment plus encore dans les plantes cultivées au chlorure de sodium que dans celles cultivées normalement.

Nous allons insister sur ces deux derniers points : augmentation de la richesse en matière organique, diminution de la proportion d'humidité, non sans avoir fait remarquer que les conclusions de notre étude sur la marche générale de la végétation de la menthe concordent avec celles que MM. Berthelot et André ont tirées

antérieurement de leurs remarquables recherches effectuées sur d'autres plantes (1).

Déduisons des tableaux ci-dessous, pour les mettre en évidence, les différences qui se manifestent dans les proportions centésimales d'eau et de matière organique :

	DIMINUTIONS SUCCESSIVES de la proportion centésimale d'eau.			DIMINUTION TOTALE de la proportion centésimale d'eau.	
	Du 1 ^{er} juin au 3 août.	Du 3 août au 20 août.	Du 20 août au 16 sept.	Du 1 ^{er} juin au 16 sept.	Du 23 mai au 16 sept.
Culture normale....	2.0	2.1	7.3	11.4	10.3
Culture au chlorure de sodium	1.8	4.4	9.5	15.7	13.7

	AUGMENTATIONS SUCCESSIVES de la proportion centésimale de matière organique.			DIMINUTION TOTALE de la proportion centésimale de matière organique.	
	Du 1 ^{er} juin au 3 août.	Du 3 août au 20 août.	Du 20 août au 16 sept.	Du 1 ^{er} juin au 16 sept.	Du 23 mai au 16 sept.
Culture normale....	1.63	3.48	6.71	11.82	11.94
Culture au chlorure de sodium	2.50	4.10	9.42	16.02	15.14

Il ressort de ces tableaux que, *chez la plante arrivée à un certain degré de développement (que cette plante soit cultivée normalement ou au chlorure de sodium), la proportion relative d'eau diminue constamment, tandis que la proportion relative de matière organique augmente.* En outre, et nous tenons à insister tout particulièrement sur ce point, *les variations sont nettement plus considérables chez les plantes cultivées au chlorure de sodium que chez celles cultivées normalement.*

Dans le but de donner plus de clarté à notre exposé, nous anticiperons un peu sur ce qui suivra, en faisant le rapprochement suivant :

(1) BERTHELOT, *Chimie végétale et agricole*, t. 2, p. 7 et 372.

Avec les divers modes de culture que nous avons étudiés cette année, la plante qui est organisée de façon à perdre la plus grande proportion relative d'eau, gagne en même temps, comme proportion relative, le plus de matière organique et élabore l'huile essentielle à la fois la plus riche en éthers et la plus pauvre en menthone.

III. — *Composition élémentaire de la plante aux divers stades de son développement.*

Les diverses plantes sur lesquelles a porté l'étude qui précède ont été soumises à l'analyse en vue de connaître les variations subies par les proportions d'azote et des divers principes qui composent les cendres.

Azote. — Nous donnons ci-dessous les résultats du dosage de l'azote en rapportant ces résultats : à un pied, à 1.000 de matière fraîche, à 1.000 de matière sèche, enfin à 1.000 de matière organique.

	POIDS D'AZOTE par pied.	PROPORTION D'AZOTE POUR 1000		
		de matière fraîche.	de matière sèche.	de matière organique.
3 août.				
Culture normale.....	0,2626 ^{gr}	2.15	9.80	12.2
Culture au chlorure de sodium...	0,2199	2.24	10.78	12.9
20 août.				
Culture normale.....	0,3076	2.45	10.22	11.6
Culture au chlorure de sodium...	0,2142	3.00	11.90	13.9
16 septembre.				
Culture normale	0,2891	3.07	9.80	11.0
Culture au chlorure de sodium...	0,3675	3.64	10.50	11.7

On voit que la proportion d'azote dans la matière fraîche, dans la matière sèche et dans la matière organique est plus élevée chez les plantes cultivées au chlorure de sodium que chez celles cultivées normalement.

Matières minérales. — Dans les cendres nous avons dosé le

chlore, l'acide sulfurique, la silice, l'acide phosphorique, la chaux, la magnésie, la potasse, la soude et déterminé l'oxyde de fer, l'alumine, etc., par différence.

Nous avons ensuite calculé les poids de ces divers principes minéraux, par pied, pour 1.000 de matière fraîche, pour 1.000 de matière sèche et pour 1.000 de cendres. Les nombres que nous avons obtenus se trouvent consignés dans les tableaux suivants :

Poids des matières minérales par pied.

	3 AOUT.		20 AOUT.		16 SEPTEMBRE.	
	Culture normale.	Culture au NaCl.	Culture normale.	Culture au NaCl.	Culture normale.	Culture au NaCl.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Chlore	0,129	0,153	0,182	0,134	0,136	0,156
Acide sulfurique (en SO^4H^2).....	0,166	0,174	0,133	0,095	0,143	0,181
Acide phosphorique (en P^2O^5)..	0,156	0,110	0,182	0,098	0,134	0,153
Silice (en SiO^2).....	1,035	0,549	0,432	0,389	0,447	0,532
Chaux (en CaO).....	0,775	0,639	0,720	0,489	0,695	0,722
Magnésie (en MgO).....	0,166	0,142	0,086	0,061	0,065	0,079
Potasse (en K^2O).....	0,946	0,755	0,992	0,535	0,916	0,720
Soude (en Na^2O).....	traces	0,089	0,063	0,006	0,208	traces
Oxyde de fer, alumine, etc. (par différence).....	1,828	0,617	0,809	0,753	0,519	1,048

Proportion des matières minérales pour 1000 de matière fraîche.

	3 AOUT.		20 AOUT.		16 SEPTEMBRE.	
	Culture normale.	Culture au NaCl.	Culture normale.	Culture au NaCl.	Culture normale.	Culture au NaCl.
Chlore.....	1,05	1,56	1,45	1,88	1,44	1,60
Acide sulfurique (en SO^4H^2).....	1,36	1,77	1,07	1,33	1,52	1,85
Acide phosphorique (en P^2O^5)..	1,28	1,22	1,46	1,38	1,43	1,56
Silice (en SiO^2).....	8,48	5,60	3,46	5,46	4,76	5,43
Chaux.....	6,35	6,52	5,76	6,86	7,40	7,37
Magnésie.....	1,36	1,45	0,69	0,86	0,69	0,81
Potasse.....	7,74	7,70	7,94	7,50	9,75	7,35
Soude.....	traces	0,90	0,51	0,08	2,20	traces
Oxyde de fer, alumine, etc. (par différence).....	14,97	6,29	6,48	10,56	5,52	10,70

Proportion des matières minérales pour 1000 de matière sèche.

	3 AOUT.		20 AOUT.		16 SEPTEMBRE.	
	Culture normale.	Culture au NaCl.	Culture normale.	Culture au NaCl.	Culture normale.	Culture au NaCl.
Chlore.....	4,8	7,5	6,1	7,5	4,6	4,6
Acide sulfurique (en SO^4H^2)....	6,2	8,5	4,4	5,3	4,9	5,3
Acide phosphorique (en P^2O^5)...	5,8	5,4	6,1	5,5	4,6	4,5
Silice (en SiO^2).....	38,7	26,9	14,4	21,7	15,2	15,6
Chaux.....	29,0	31,3	24,0	27,2	23,4	21,2
Magnésie.....	6,2	7,0	2,9	3,4	2,2	2,3
Potasse.....	35,4	37,0	33,0	29,8	31,1	21,2
Soude.....	traces	4,4	2,1	0,3	7,0	traces
Oxyde de fer, alumine, etc. (par différence).....	68,4	30,2	27,0	41,9	17,6	30,8

Proportion des matières minérales pour 1000 de cendres.

	3 AOUT.		20 AOUT.		16 SEPTEMBRE.	
	Culture normale.	Culture au NaCl.	Culture normale.	Culture au NaCl.	Culture normale.	Culture au NaCl.
Chlore.....	24,7	47,5	50,5	52,5	41,6	43,5
Acide sulfurique (en SO^4H^2)....	32,0	53,8	37,0	37,0	43,7	50,5
Acide phosphorique (en P^2O^5)..	29,9	34,0	50,5	38,3	41,1	42,7
Silice (en SiO^2).....	199,0	170,0	120,0	152,0	137,0	148,0
Chaux.....	149,2	198,1	199,9	190,9	213,3	201,6
Magnésie.....	32,0	44,0	24,0	24,0	20,0	22,0
Potasse.....	181,8	234,0	275,6	208,9	280,9	200,2
Soude.....	traces	27,5	17,6	2,2	63,3	traces
Oxyde de fer, alumine, etc. (par différence).....	351,4	191,1	224,9	294,2	159,1	291,5

Ces tableaux montrent que les proportions de chlore, d'acide sulfurique et de magnésie dans la matière fraîche, dans la matière sèche et dans les cendres sont un peu plus élevées chez les plantes soumises à l'influence du chlorure de sodium que chez les plantes cultivées normalement. En ce qui concerne les autres matières minérales, les différences ne se manifestant pas constamment dans le même sens, il est impossible de formuler une conclusion. Il était néanmoins intéressant de le constater en vue de prochaines recherches.

IV. — *Evolution des composés terpéniques.*

L'influence du chlorure de sodium sur la marche générale de la végétation étant connue, il importait d'examiner comparativement les variations qui se produisent en ce qui concerne l'évolution des composés terpéniques. Pour cela, nous avons soumis à l'analyse les huiles essentielles extraites aux dates et dans les conditions indiquées plus haut.

Pouvoir rotatoire. — Les différences entre les pouvoirs rotatoires montrent déjà que l'addition de chlorure de sodium au sol n'a pas été sans modifier la composition de l'huile essentielle.

	18 JUILLET 1901. Début de la floraison.	24 JUILLET 1901. Floraison.		16 SEPTEMBRE 1901. Après la chute des pétales.	
	Culture normale.	Culture normale.	Culture au chlorure de sodium.	Culture normale.	Culture au chlorure de sodium.
Pouvoir rotatoire à 20° (l = 100mm).....	—3° 30'	—3° 38'	±0° 00'	—5° 30'	—12° 18'

Ethers du menthol. — Le dosage des éthers du menthol, par saponification avec la potasse alcoolique demi-normale, a été effectué avec des précautions telles que les différences entre deux analyses d'un même produit ne dépassent jamais 0,2. Pour nous assurer que ce but était atteint, nous avons fait trois dosages avec chacun des échantillons, sauf dans le cas des essences extraites des matériaux chlorophylliens pour lesquelles nous avons dû nous borner à une seule analyse à cause des faibles quantités de produits dont nous disposions.

Dans ces conditions, les différences que nous signalons existent réellement, quelle que soit leur importance.

	18 JUIL. 1901 Début de la floraison.	24 JUILLET 1901. Floraison.		20 AOÛT 1901. Matériaux chlorophylliens.		16 SEPTEMBRE 1901. Après la chute des pétales.	
	Culture normale.	Culture normale.	Culture au NaCl.	Culture normale.	Culture au NaCl.	Culture normale.	Culture au NaCl.
Ethers (calculés en acétate de men- thyle).....	8.8 %	12.0 %	12.8 %	33.3 %	39.6 %	27.0 %	30.1 %
Menthol combiné..	7.0	9.5	10.1	26.2	31.2	21.3	27.7

Ces résultats confirment, de la façon la plus nette, la conclusion que l'un de nous (1) a déjà tirée d'un travail antérieur, à savoir : *l'essence de menthe s'enrichit en éthers du menthol au fur et à mesure de la végétation*. Ils viennent aussi à l'appui de notre manière de voir (2) sur *l'éthérification active dans les organes verts*. On voit, en effet, que l'essence extraite des matériaux chlorophylliens est considérablement plus riche en éthers que celle obtenue avec la plante entière ; la teneur en éthers du menthol est également très notable lorsque, après la chute des pétales et la dessiccation des inflorescences, la plante se trouve presque réduite à ses organes chlorophylliens.

En ce qui concerne l'influence du chlorure de sodium, nous voyons que les résultats sont très probants. *La plante cultivée sur un sol additionné de chlorure de sodium élabore une huile essentielle constamment plus riche en éthers que celle obtenue par culture normale*. Dans les organes chlorophylliens, la différence atteint 6,3 0/0.

Menthol libre et menthol total. — Nous avons dosé le menthol libre par acétylation et saponification successives et fait les calculs au moyen de la formule :

$$A = 156 \frac{E - e}{198 - 0,42 E},$$

dans laquelle A représente la proportion en centièmes de l'essence primitive, E, la teneur en éther en centièmes du produit acétylé, e, la quantité d'éther pour 100 du produit primitif (3).

Pour donner à nos résultats toute la garantie possible, chaque essence a été soumise à deux acétylations différentes, et sur le produit de chacune de ces éthérifications, nous avons fait deux dosages d'éthers.

Voici les nombres que nous avons obtenus :

TABLEAU

(1) E. CHARABOT, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 23, p. 466.

(2) E. CHARABOT et A. HÉBERT, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 25, p. 884 et 955.

(3) E. CHARABOT, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 23, p. 187.

	18 JUILLET 1901. Début de la floraison.	24 JUILLET 1901. Floraison.		16 SEPTEMBRE 1901. Après la chute des pétales.	
	Culture normale.	Culture normale.	Culture au chlorure de sodium.	Culture. normale.	Culture au chlorure de sodium.
Coefficient de sapon. du produit acétylé.....	134,8	127,2	127,7	157,8	162,1
Teneur en éther du pro- duit acétylé.....	47.7 %	45.0 %	45.1 %	53.8 %	57.3 %
Menthol libre dans l'es- sence primitive.....	34.1 %	28.7 %	28.1 %	25.7 %	24.4 %
Menthol total.....	44.1 %	38.2 %	38.2 %	47.0 %	48.1 %
Menthol combiné	17.0	24.8	26.4	47.4	49.3
Menthol total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Le fait de la diminution de la proportion de menthol total au fur et à mesure de la végétation se trouve confirmé par les résultats ci-dessus; on voit, en effet, que la teneur de l'huile essentielle en menthol a baissé de près de 3 0/0 du 18 au 24 juillet. Quant aux essences préparées le 16 septembre, elles proviennent de plantes ayant perdu leurs fleurs, centres d'oxydation énergétique, il est donc tout à fait naturel d'y rencontrer une proportion de menthol plus considérable.

L'addition de chlorure de sodium au sol n'a entraîné qu'une faible augmentation de la proportion de menthol total.

Menthone. — Le dosage de la menthone, effectué par hydrogénation de cette cétone, acétylation du menthol primitif et du menthol formé, enfin saponification de l'éther menthylique obtenu, n'est pas susceptible d'une aussi grande précision que les dosages du menthol combiné et du menthol libre, aussi convient-il de ne conclure que si les différences excèdent constamment 1 0/0. Avec chaque échantillon nous avons eu soin d'effectuer deux hydrogénations différentes et, sur tous les produits ainsi obtenus, une acétylation suivie de deux dosages d'éther.

Les nombres que nous avons obtenus n'ont jamais présenté de différences que dans le même sens. Nous en donnons les moyennes dans le tableau ci-dessous :

	18 JUILLET 1901. Début de la floraison.	24 JUILLET 1901. Floraison.		16 SEPTEMBRE 1901. Après la chute des pétales.	
	Culture normale.	Culture normale.	Culture au NaCl.	Culture normale.	Culture au NaCl.
Coefficient de sapon. de l'essence acétylée....	134,8	127,2	127,7	157,8	162,1
Coefficient de sapon. de l'essence hydrogénée et acétylée.....	149,3	136,2	142,0	166,9	166,1
Coef. de sap. correspondant à la menthone...	14,5	29,0	14,3	9,1	4,0
Menthone dans l'essence primitive.....	4.0 %	8.2 %	4.0 %	2.5 %	1.1 %

La comparaison des résultats obtenus les 18 et 24 juillet par culture normale confirme cette conclusion que *la proportion de menthone augmente au fur et à mesure de la végétation et pendant le développement des inflorescences, en même temps que diminue la richesse de l'essence en menthol total* : la menthone prend naissance par oxydation du menthol, notamment dans les organes où la respiration s'exerce avec le plus d'activité. Nous trouvons un nouvel argument en faveur de cette thèse dans le fait que les essences extraites le 16 septembre de plantes ayant perdu leurs pétales, c'est-à-dire presque réduites à leurs organes chlorophylliens, ne renferment plus que de faibles proportions de menthone.

Si nous comparons les essences extraites le même jour de plantes cultivées normalement et de plantes cultivées au chlorure de sodium, nous voyons que *ces dernières sont constamment les plus pauvres en menthone*.

Il semble donc résulter de ces observations que *les causes favorisant l'éthérification du menthol entravent, au contraire, la transformation de cet alcool en menthone*.

Il convient d'ajouter — et cela ressort des résultats numériques exposés plus haut — que le sel marin a eu sur la végétation une influence retardatrice telle que, malgré l'enrichissement de l'essence en éthers, la production d'éthers par hectare s'est trouvée sensiblement réduite.

V. — Conclusions.

Ainsi peuvent se résumer les résultats que nous avons exposés plus haut.

L'addition de chlorure de sodium au sol a pour effet d'accentuer l'augmentation de la proportion centésimale de matière organique dans la plante, ainsi que la perte relative d'eau. En même temps que le chlorure de sodium exerce sur le végétal cette double influence, il favorise l'éthérification et entrave, au contraire, la transformation du menthol en menthone.

Tels sont les faits les plus saillants. Il pourrait sembler prématuré d'essayer dès à présent de les interpréter; aussi nous réserverons-nous d'accumuler préalablement de nouveaux documents susceptibles de donner aux phénomènes qui nous occupent une généralité plus grande. Cependant, après l'exposé d'un sujet aussi délicat que celui que nous avons abordé, il n'est souvent pas superflu, notamment en vue de la direction à donner aux recherches ultérieures, de faire quelques rapprochements entre les résultats nouvellement acquis et les faits déjà connus. C'est cette considération qui nous amène à formuler, d'ailleurs avec la plus grande réserve, les remarques qui vont suivre.

On se souvient que de récentes expériences nous ont conduits (1) à admettre avec vraisemblance que l'éthérification chez la plante est favorisée par la présence d'une diastase à action réversible.

Un semblable mécanisme, du reste, avait été parfaitement prévu par M. Armand Gautier (1) en ce qui concerne l'assimilation par les tissus des animaux. Or le sens et l'importance de la réaction, doivent dépendre des proportions des substances qui constituent le milieu, de sorte qu'il n'est pas surprenant que les conditions favorables au départ de l'eau soient, toutes choses égales d'ailleurs, favorables aussi à l'éthérification.

Il est plus difficile de découvrir la raison pour laquelle le chlorure de sodium favorise la diminution de la quantité relative d'eau. On sait que le sel marin exerce sur la plante une action nuisible, on sait aussi que les plantes halophytes trouvent le moyen d'arrêter l'absorption de l'eau afin d'empêcher le sel de s'accumuler outre mesure dans les tissus et d'amener la mort. Le ravitaillement en eau est alors devenu plus lent que chez la plante vivant en milieu normal; il est vrai que le chlorure de sodium ayant réduit l'activité chlorophyllienne, la chlorovaporisation sera aussi réduite, mais

(1) E. CHARABOT et A. HÉBERT, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 25, p. 884 et 955.

(2) Armand GAUTIER, *La chimie de la cellule vivante*, p. 80. « Il doit exister dans les cellules des tissus assimilateurs des ferments déshydratants inverses qui tendent à associer en produits plus complexes, soudés grâce au phénomène de la déshydratation, les produits résultant des hydratations intestinales successives. »

probablement dans une proportion moindre que l'absorption, si bien que la résultante de ces deux phénomènes est une diminution de la proportion d'humidité plus rapide que chez la plante cultivée normalement.

Quoi qu'il en soit, nos conclusions relatives aux différences sensibles qui se sont manifestées dès la première génération, permettent déjà de mesurer toute l'importance que présente, au point de vue physiologique, l'étude du rôle des diverses conditions de milieu en ce qui concerne les phénomènes de synthèse végétale.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Action des alcools propylique et butylique normaux sur leurs dérivés sodés respectifs; synthèse des alcools dipropylique et dibutylique; Marcel GUERBET (*C. R.*, t. 133, p. 1220; 23.12.1901). — Les deux réactions



ont lieu à 200-230° en tubes scellés. L'*alcool dipropylique* bout à 148° sous 762 mm., il donne par oxydation un acide liquide bouillant à 193°,5 sous 762 mm. et dont l'amide fond à 94°; il suit de là que l'alcool et l'acide dipropylique sont identiques au *méthylpropylcarbinecarbinol* $\text{CH}^3\text{-CH}(\text{C}^3\text{H}^7)\text{-CH}^2\text{OH}$ et à l'acide méthylpropylacétique $\text{CH}^3\text{-CH}(\text{C}^3\text{H}^7)\text{-CO}^2\text{H}$ de Lieben et Zeisel. L'*alcool dibutylique* bout à 181° sous 756 mm., sa densité à 0° est 0,8483.

R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 FÉVRIER 1902.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. COUSIN, pharmacien en chef de l'hôpital Hérold.

Sont nommés membres non résidents :

M. LEVERATTO (Vincent), étudiant en chimie à l'Académie de Neuchâtel (Suisse) ;

M. BOUCHETAL DE LA ROCHE (R.), licencié ès sciences physiques, 40, rue Victor-Hugo, à Lyon ;

M. WILLARD RISING (B.), professeur à l'Université de Berkley (Californie), actuellement 3, rue de Bagneux, à Paris ;

M. LAURENT (Félix), pharmacien de 1^{re} classe, 5, passage d'Orléans, à Neuilly-sur-Seine.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. Pozzi-Escot, chimiste au laboratoire de Recherches scientifiques et industrielles de M. Georges Jacquemin, à Malzeville, présenté par MM. G. JACQUEMIN et BÉHAL ;

M. MARTIN, professeur à l'École de médecine et de pharmacie de Grenoble, présenté par MM. CAUSSE et BÉHAL ;

M. DESTREM, professeur à la Faculté des sciences, 37, rue de Metz prolongée, à Toulouse, présenté par MM. SABATIER et MAILHE ;

M. FABRE (Charles), professeur à la Faculté des sciences, 18, rue Fermat, à Toulouse, présenté par MM. SABATIER et MAILHE ;

M. RIBAUT, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, 14, rue des Prêtres, à Toulouse, présenté par MM. SABATIER et MAILHE ;

M. LARROCHE (J.), chimiste, 19, rue du Taur, à Toulouse, présenté par MM. SABATIER et MAILHE;

M. BERNARDIN (Albert), pharmacien de 1^{re} classe, 13, rue des Chapeliers, à Toulouse, présenté par MM. SABATIER et MAILHE;

M. RABAUT (Pierre-Charles), chimiste, 21, rue Saint-Remesy, à Toulouse, présenté par MM. SABATIER et MAILHE;

M. SURRE, directeur du Laboratoire municipal, 23, rue de la Concorde, à Toulouse, présenté par MM. SABATIER et MAILHE;

M. HEMMER (Paul), 14, rue de la Pomme, à Toulouse, présenté par MM. SABATIER et MAILHE;

M. l'abbé DIONNEAU (René), professeur à l'Institut catholique, 3, rue Rabelais, à Angers, présenté par M. l'abbé HAMONET et M. BÉHAL;

M. SALLERIN (Charles), chef des travaux pratiques de chimie organique à la Faculté de médecine, rue Jean-Bart, à Lille, présenté par MM. HALLER et LAMBLING;

M. DONZÉ (Gaston), préparateur de chimie organique à la Faculté de médecine de Lille, présenté par MM. HALLER et LAMBLING;

M. FOURNIER, 34, rue Hallé, a déposé un pli cacheté à la date du 28 février.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Une thèse de M. Bougault *sur l'oxydation de l'anéthol et des composés analogues à chaîne latérale propénylique*;

Le 43^e fascicule du *dictionnaire de Wurtz*;

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach;

La *Revue médico-pharmaceutique*, de Pierre Apéry;

Trois volumes du professeur Pedro N. Arata, intitulés : *Química*.

M. le Président annonce que le conseil a décidé de réunir la Société en assemblée générale à la Pentecôte.

Le vendredi 16 mai il y aura réunion de la Société à 8 h. 1/2 du soir, 44, rue de Rennes. La séance sera consacrée à entendre les communications des membres non résidents, qui devront se faire inscrire au moins trois semaines à l'avance pour figurer sur l'ordre du jour imprimé.

Le samedi, de 2 heures à 4 heures, exposition des produits chimiques et des appareils préparés ou inventés depuis 1900.

L'exposition aura lieu à l'École de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, où les objets devront être rendus par les soins des exposants.

A 4 heures, dans l'amphithéâtre Nord, M. Ramsay donnera, sous la présidence d'honneur de M. Berthelot, une conférence sur les nouveaux gaz de l'air.

Le soir, à 7 heures, un banquet dont le prix est fixé à 12 francs, réunira les membres de la Société dans un restaurant qui ne pourra être désigné que lorsque le nombre total des adhérents sera connu.

Les compagnies de chemins de fer ont bien voulu accorder une réduction de 50 0/0 sur le prix du parcours à l'aller et au retour.

M. le Président annonce qu'une section de la Société chimique est en voie de création à Toulouse et que son succès paraît assuré si l'on en juge par les présentations faites dans cette séance.

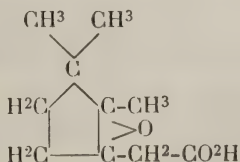
M. Henri MOISSAN expose ses recherches sur quelques réactions des hydrures alcalins. Après avoir rappelé l'action de ces composés sur l'eau et sur l'acide chlorhydrique gazeux, il fait voir que l'on peut rapporter à ce groupe l'action de l'hydrure de potassium sur l'acide formique ou sur l'ammoniac.

L'hydrure peut agir par addition sur un anhydride : synthèse du formiate de potassium par union avec l'acide carbonique. Il peut agir aussi sur un composé chloré, bromé ou iodé. Préparation du gaz éthane par décomposition de l'iodure d'éthyle par l'hydrure. Enfin il signale la décomposition à froid du cyanogène par l'hydrure de potassium avec formation d'acide cyanhydrique et de cyanure de potassium.

M. BÉHAL a repris l'étude du corps que MM. Blaise et lui avaient découvert et désigné sous le nom d'acide cétocampholénique.

Il en décrit divers dérivés et montre que l'oxydation de la lactone correspondante fournit de l'acide diméthylhexanonoïque, de l'acide diméthyl-lévulique et de l'acide oxalique.

Après avoir rappelé les expériences de Tiemann, il montre que les formules de ce dernier ne sont pas acceptables et qu'on doit considérer l'acide cétocampholénique comme un acide oxydique, hypothèse émise par Tiemann et à laquelle il se rallie, mais en en modifiant la formule ainsi qu'il suit :



ce qui explique sa saturation, car l'acide libre est saturé, la lactone ne l'étant pas.

Il s'ensuit dès lors qu'un acide à fonction oxyde en position 3,4 peut fournir par l'action de la chaleur seule une lactone à fonction éthylnique en position 2. Inversement une lactone 1,4 ayant une fonction éthylnique en position 2,3 pourra donner sous l'influence des alcalis un acide saturé à fonction éther oxyde en position 3,4 ou 2,4. M. Béhal vérifie ce fait avec l'isocaprolactone.

Il propose, en terminant, d'utiliser une nomenclature calquée sur celles proposées par von Baeyer et Wallach pour les terpènes. Les carbures saturés correspondant aux acides campholéniques seraient désignés sous le nom d' α et de β -campholanes. Le chiffre 1 serait attribué à la chaîne portant la fonction acide.

M. LEBEAU rappelle qu'il a fait connaître antérieurement la préparation d'un arséniure de lithium AsLi^3 , par réduction de l'arséniate de lithium au moyen du charbon, au four électrique. Il a pu obtenir à l'état de pureté le même composé par électrolyse d'un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de lithium avec une cathode d'arsenic. Cet arséniure est soluble dans le gaz ammoniac liquéfié, avec lequel il donne une combinaison cristallisée. Il est décomposable par l'eau, en donnant de l'hydrogène arsénié mélangé d'hydrogène. L'acide chlorhydrique étendu donne ce dernier gaz parfaitement pur.

M. DELÉPINE, continuant ses recherches sur l'action des éthers halogénés sur les thiosulfocarbonates, expose les résultats obtenus au moyen : 1° des thiosulfocarbonates d'amines secondaires; 2° des thiosulfocarbonates d'amines primaires; 3° du thiosulfocarbonate d'ammonium.

1° La première réaction conduit aux éthers dialcoylthiosulfocarbamiques $\text{RR}'\text{Az}.\text{CS}.\text{SR}''$. Ce sont des corps cristallisés ou cristallisables, distillant plus haut que les éthers imidodithiocarboniques précédemment décrits. Ces uréthanes donnent la moitié de leur soufre sous forme d'acide sulfurique quand on les oxyde.

2° La seconde réaction conduit aux composés $\text{AzH}.\text{CS}.\text{SR}'$. Ces corps ont été déjà indiqués à propos des produits accessoires dans la préparation des éthers imidodithiocarboniques. On les a, quantitativement pour ainsi dire, si l'on ne met qu'une seule molécule d'éther halogéné.

Une nouvelle molécule d'éther halogéné conduit aux sels des éthers imidodithiocarboniques.

L'ammoniaque et les amines réagissent avec expulsion de mercaptan et conduisent aux urées sulfurées. Cette nouvelle méthode permet donc de préparer les urées sulfurées sans avoir à préparer les sénevoles.

3° La troisième réaction engendre les uréthanes $\text{AzH}^2.\text{CS}.\text{SR}$. avec la plus grande facilité. Deux seulement de ces corps avaient été jusqu'ici préparés en faisant absorber l'hydrogène sulfuré par les éthers sulfocyaniques.

Leur réaction avec les amines à 100° ne conduit qu'aux sulfo-cyanates d'amines. Avec une nouvelle molécule d'éther, ils engendrent des sels de bases indifférentes au tournesol et à la phtaléine, sans doute les sels des éthers $\text{AzH}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{SR} \\ \text{SR} \end{smallmatrix}$, engendrés par une réaction toute parallèle à celle qui sert à préparer les éthers imidodithiocarboniques.

En dernier lieu, M. Delépine présente les résultats obtenus dans la préparation des éthers imidodithiocarboniques dérivés de l'aniline et de la paratoluidine. Enfin, par l'action de l'iode en milieu alcalin et alcoolique, il a transformé les éthers $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}.\text{CS}.\text{SCH}^3$ et $\text{CH}^3\text{-(4)-C}^6\text{H}^4\text{-(4)-AzH}.\text{CS}.\text{SCH}^3$ en dérivés du thiuram, pour lesquels il convient d'admettre les formules :



Il désirait ne communiquer qu'ultérieurement ces faits parce que la question de la constitution des éthers thiosulfocarbamiques s'y trouve touchée de près, mais une note de M. BRAUN, dans les *Berichte* du 22 février, l'engage à signaler les résultats acquis.

Le travail de M. BRAUN a trait, en effet, aux *isothiuramdisulfures*, c'est-à-dire à des corps du type ci-dessus. Cet auteur emploie des méthodes différentes de préparation; la préparation signalée reste donc acquise.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 33. — Sur un nouveau corps gazeux : l'hexafluorure de soufre SF_6 ; par MM. MOISSAN et P. LEBEAU.

Action du fluor sur le soufre. — La curieuse propriété que possède le fluor bien exempt d'acide fluorhydrique, de ne pas attaquer le verre (1), nous a permis d'aborder l'étude des composés du fluor et du soufre. On ne possède, sur ce sujet, que des renseignements très vagues.

Dans nos premiers essais, nous avons rempli un tube de verre de gaz fluor par déplacement et, après l'avoir fermé avec une lamelle de microscope, nous l'avons retourné sur la cuve à mercure. Si l'on n'agite pas cette petite éprouvette de verre, il se produit, à la surface du mercure, une couche de fluorure qui limite la réaction. Nous avons ensuite fait passer dans cette atmosphère de fluor un fragment de soufre supporté par une tige de platine. Dès que le soufre se trouve au contact du fluor, il prend feu, s'entoure d'une flamme livide, et le mercure s'élève dans l'éprouvette. Si l'expérience est faite avec soin et si le fluor ne renferme pas de l'oxygène provenant de l'air atmosphérique, on constate que le gaz qui reste, après la combustion du soufre, est inabsorbable par l'eau et partiellement absorbable par une solution de potasse. Enfin, le gaz restant après le traitement par les liqueurs alcalines possède une très grande stabilité et n'est absorbable que par la vapeur de sodium maintenue à son point d'ébullition.

Cette expérience préliminaire nous démontre que nous avons obtenu au moins deux composés :

1° Un corps gazeux sur lequel l'eau est sans action et qui est absorbé par une solution de potasse ;

2° Un corps gazeux non absorbable par l'eau et les liqueurs alcalines, et décomposable par la vapeur de sodium.

Cette expérience a été répétée un grand nombre de fois, en

(1) H. MOISSAN, Action de l'acide fluorhydrique et du fluor sur le verre *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 19, p. 516; 1900).

variant les proportions relatives de fluor et de soufre, afin de reconnaître si la production de ces deux nouveaux corps gazeux était toujours simultanée. Il est résulté de tous ces essais que ces deux fluorures de soufre se produisent toujours ensemble, quelles que soient les proportions de fluor et de soufre mises en présence. Mais, en employant un excès de fluor, le gaz inabsorbable est celui qui se forme en plus grande quantité. Sa proportion peut atteindre 80 à 90 0/0. Du reste, il est facile de l'obtenir à l'état de pureté, en traitant le mélange des deux fluorures par une solution de potasse. Nous l'avons donc étudié tout d'abord.

Puisque ce nouveau corps gazeux se produit surtout au contact d'un excès de fluor, il était logique de supposer que l'on se trouvait en présence d'un composé perfluoré du soufre. Ainsi que nous le verrons plus tard, les résultats analytiques vérifient cette hypothèse.

Préparation du fluorure de soufre. — Pour obtenir une quantité notable du mélange gazeux, riche en perfluorure de soufre, nous avons employé le dispositif suivant : une petite nacelle de cuivre, contenant 5 à 6 gr. de soufre, est placée dans un tube de cuivre horizontal dont les extrémités sont terminées par des fermetures à vis. Ce tube est en relation, d'un côté avec l'appareil producteur du fluor, et de l'autre avec un serpentín de cuivre identique à celui que l'on utilise pour condenser les vapeurs d'acide fluorhydrique dans la préparation du fluor (1). L'autre extrémité du serpentín se rend dans un flacon de verre dans lequel circule d'une façon constante un courant très lent d'azote pur et sec. Grâce à un robinet à trois voies, ce flacon peut être mis en communication soit avec l'atmosphère, soit avec l'appareil producteur d'azote.

Avant de relier au moyen d'écrous et de rondelles de plomb toute cette partie de l'appareil au tube abducteur qui amène le fluor, on laisse passer, pendant plusieurs heures, le courant d'azote pur et sec. L'extrémité du tube de cuivre est alors vissée sur l'appareil à fluor; on établit la communication avec l'atmosphère, et l'on entoure le serpentín de cuivre d'un mélange réfrigérant formé d'anhydride carbonique en suspension dans l'acétone.

Dans ces conditions, le petit serpentín de cuivre est amené en quelques instants à une température de -80° .

Nous avons constaté, par des expériences préalables, que le mélange de fluorures de soufre gazeux qui va se produire dans

(1) H. MOISSAN, Nouvelles recherches sur le fluor (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 24, p. 224; 1891).

notre expérience était complètement liquéfié à cette basse température.

On fait ensuite arriver le courant de fluor que l'on maintient pendant 2 heures environ. La réaction est le plus souvent terminée. Le soufre a presque totalement disparu de la nacelle, sans que cette dernière aussi bien que le tube de cuivre aient été attaqués. Dans ces conditions, le soufre s'est combiné à la presque totalité du fluor. On arrête dès lors le courant de ce dernier gaz et l'on sépare rapidement le petit serpentín de cuivre du reste de l'appareil. L'une de ses extrémités est fermée par un bouchon métallique à vis, et l'on adapte à l'autre extrémité un tube de dégagement de cuivre recourbé à angle droit, et dont la branche verticale mesure environ 80 cm. L'extrémité inférieure de ce tube abducteur est en fer et plonge dans une petite cuve à mercure.

On laisse alors le serpentín se réchauffer lentement. Le mélange de fluorures qui a été liquéfié, puis solidifié, reprend l'état gazeux, et l'on recueille le gaz qui se dégage dans des flacons de verre bien secs, en fractionnant le produit. Les premières portions qui se dégagent renferment toujours un peu d'azote.

On obtient ainsi le plus souvent environ 1 litre de fluorures gazeux. Ce mélange est mis en présence d'une solution concentrée de potasse pendant plusieurs heures. Le gaz restant est desséché par la potasse fondue. Pour purifier complètement ce composé gazeux et séparer les dernières traces d'azote, on le refroidit de nouveau vers -80° pour le solidifier. Puis on fractionne le dégagement qui se produit lorsque le corps solide reprend l'état gazeux, et l'on élimine les premières parties qui contiennent une petite quantité d'azote.

Propriétés de l'hexafluorure de soufre. — L'hexafluorure de soufre, qui répond à la formule SF_6 , est un gaz incolore, inodore, sans saveur, incombustible et incomburant. Il se solidifie vers -55° en une masse blanche, cristalline, qui se liquéfie et entre en ébullition à une température peu éloignée de son point de solidification. Ce gaz est très peu soluble dans l'eau, il est un peu soluble dans l'alcool bouilli et privé d'eau.

Bien qu'il soit très riche en fluor, il est assez curieux de remarquer que ce gaz est un corps le plus souvent inerte et que la plupart de ses propriétés sont comparables à celles de l'azote, et non pas à celles du chlorure de soufre.

Une solution aqueuse concentrée de potasse ne réagit pas sur ce gaz après un contact de plusieurs semaines. De même, une solution alcoolique de potasse n'a pas d'action. Il n'est pas décom-

posé par la potasse et le chromate de plomb en fusion; il n'est pas attaqué par l'oxyde de cuivre au rouge sombre.

Chauffé dans une cloche courbe en verre de Bohême à la température de ramollissement de ce dernier, le perfluorure de soufre ne subit aucune variation de volume; le verre n'est pas attaqué et le gaz restant conserve la même inertie.

Action de l'étincelle d'induction. — Pour étudier l'action d'une température plus élevée sur ce fluorure de soufre, nous l'avons soumis à l'action de l'étincelle d'induction en prenant le dispositif indiqué par M. Berthelot (1). Nous utilisons pour cette expérience une bobine de Ruhmkorff capable de donner dans l'air une étincelle de 8 à 10 cm. Dans ces conditions, et sous l'action d'une étincelle très chaude, le fluorure de soufre est partiellement décomposé. Le verre de l'éprouvette est légèrement dépoli et la surface du mercure est attaquée. L'étincelle fournit un spectre brillant donnant des raies très fortes dans le rouge, dans le vert et dans le bleu. Nous avons, au début, un volume de 17 cc. Après une expérience qui a duré 20 minutes, le volume était de 20^{cc},3. Le gaz renfermait, pour 100, 23,30 de gaz absorbable par l'eau, avec dépôt de silice, 44,36 de gaz absorbable par la potasse et 33,33 de gaz non décomposé.

La décomposition étant incomplète, nous avons repris cette expérience en prolongeant l'action de l'étincelle pendant 2 h. 35. La décomposition n'était pas encore totale, il restait 11,64 0/0 de gaz inaltéré.

Action de l'hydrogène. — Le perfluorure de soufre, mélangé d'hydrogène et chauffé dans une cloche courbe, ne subit aucune variation de volume. Le verre n'est pas dépoli, et les propriétés du gaz ne varient pas.

Si l'on répète cette expérience en soumettant ce mélange gazeux à l'étincelle d'induction, il se produit une diminution de volume qui est accompagnée de la formation d'un corps solide de couleur jaune sale qui se dépose sur le mercure et sur les parois de l'éprouvette.

Lorsque le volume ne varie plus, l'expérience a été arrêtée, et l'on a analysé le gaz restant. Ce dernier présentait tous les caractères de l'hydrogène et sa pureté a été établie par une analyse eudiométrique.

Le corps solide de couleur jaune repris par l'eau s'est décom-

(1) BERTHELOT, *Essai de mécanique chimique*, t. 1.

posé, a fourni un dépôt laiteux de soufre, et un liquide très acide possédant les caractères analytiques de l'acide hydrofluosilicique.

Dans cette action du fluorure de soufre sur l'hydrogène sous l'action de l'étincelle d'induction, il se fait tout d'abord de l'acide fluorhydrique et de l'hydrogène sulfuré. Ces corps en présence du verre fournissent une série d'équilibres variables avec la température, qui conduisent à une décomposition totale en soufre, acide hydrofluosilicique et silice, décomposition produite avec une diminution constante de quatre volumes.

Action des halogènes. — Le fluor ne réagit pas sur ce perfluorure de soufre, ce qui est logique d'après les conditions de formation de ce dernier gaz et ce qui nous démontre que nous nous trouvons bien en présence d'un corps saturé de fluor.

A la température du rouge sombre, le chlore et la vapeur d'iode sont sans action sur le perfluorure de soufre.

Action de l'oxygène. — L'oxygène ne réagit sur l'hexafluorure de soufre qu'à la température d'une forte étincelle d'induction. Dès que l'étincelle éclate dans le mélange gazeux, il se produit des flocons laineux de couleur brune. La surface du mercure est attaquée, et le volume diminue. 3^{cc},1 de gaz additionnés de 20^{cc},9 d'oxygène ont été soumis à l'action de l'étincelle pendant 43 minutes. Le volume gazeux restant devient égal à 17^{cc},5 et il est entièrement absorbable par une solution de pyrogallate de potassium. En prenant le volume du perfluorure comme unité, les volumes gazeux ayant réagi et la contraction sont représentés par les nombres suivants :

Perfluorure	vol 1,00
Oxygène.....	1,09
Contraction	2,09

Le corps solide est un mélange des produits de décomposition du perfluorure de soufre.

Si nous répétons cette expérience avec une étincelle d'induction moins chaude, la réaction est différente, et il se produit un oxyfluorure de soufre gazeux se détruisant en présence de l'eau moins rapidement que le fluorure de thionyle.

Action du soufre. — A sa température de fusion, le soufre est sans action sur ce nouveau corps gazeux. Mais sa vapeur, surchauffée dans une cloche de verre, l'attaque et le volume gazeux augmente notablement. L'analyse des produits gazeux obtenus dans cette expérience, pendant des temps variables, nous a permis d'établir que le perfluorure se transformait tout d'abord en com-

posés moins fluorés, qui, à cette température, attaquaient assez rapidement le verre, en donnant du silicium et de l'acide sulfureux.

Si la durée de l'expérience est suffisante, la décomposition peut être totale; cette réaction est précieuse, car elle nous a permis d'établir la composition, en volumes, du perfluorure de soufre.

Sélénium. — La vapeur de sélénium décompose le fluorure de soufre, mais la réaction n'est pas aussi nette que la précédente. Il se produit, en effet, du fluorure de silicium et un mélange d'anhydrides sélénieux et sulfureux. On peut cependant en déduire encore la quantité de fluorure de silicium produit par un volume déterminé de perfluorure de soufre.

Phosphore et arsenic. — Le phosphore et l'arsenic distillent sans altération dans le gaz perfluorure de soufre.

Bore, silicium, carbone. — Ces métalloïdes, chauffés au rouge sombre, dans une atmosphère de perfluorure de soufre, ne réagissent pas sur ce corps.

Action des métaux. — Le sodium fond sans altération dans le gaz perfluorure de soufre, et sa surface brillante reste inattaquée. Cependant lorsque l'on élève sa température jusqu'à son point d'ébullition, la surface du métal se recouvre d'une couche grisâtre. Enfin, lorsque la vapeur se produit en abondance, la combinaison se déclare avec une incandescence très vive et le gaz est rapidement absorbé.

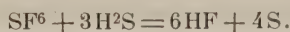
Dans les mêmes conditions, le calcium réagit vers le rouge sombre, mais la réaction est bientôt limitée par la formation d'un composé solide à la surface du métal.

Le magnésium fournit une décomposition lente au rouge et le métal se recouvre d'un enduit blanc. Enfin, le cuivre et l'argent ne sont pas attaqués à la température de fusion du verre par le perfluorure de soufre.

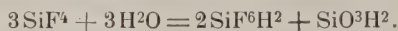
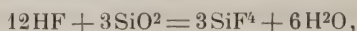
Action de quelques composés gazeux. — A la température de ramollissement du verre de Bohême, le gaz acide chlorhydrique est sans action sur le perfluorure de soufre. Au contraire, le gaz hydrogène sulfuré, dans les mêmes conditions, réagit avec beaucoup plus de facilité.

Nous avons chauffé, dans une cloche courbe de verre de Bohême, 3^{cc},7 de fluorure de soufre et 14^{cc},6 d'hydrogène sulfuré. Sous l'action de la chaleur, le volume gazeux diminue assez rapidement. Il se dépose du soufre et il se produit des fumées blanches qui se condensent en gouttelettes incolores. Après l'expérience, il reste 4^{cc},7 de gaz hydrogène sulfuré pur, renfermant une trace de fluorure de silicium. Le volume d'hydrogène sulfuré absorbé est sen-

siblement le triple du volume gazeux du perfluorure de soufre. La réaction peut donc être exprimée par l'équation suivante :



L'acide fluorhydrique, produit dans ces conditions, attaque aussitôt le verre pour donner du fluorure de silicium et de l'eau, puis finalement de l'acide hydrofluosilicique



Le gaz ammoniac à froid ou au rouge sombre ne se combine pas à l'hexafluorure de soufre.

N° 34. — Sur la densité et l'analyse de l'hexafluorure de soufre ; par MM. H. MOISSAN et P. LEBEAU.

Dans la communication précédente, nous avons donné la préparation et les propriétés de l'hexafluorure de soufre. Nous indiquons maintenant comment nous avons établi la composition de ce nouveau gaz.

Le fluorure de soufre que nous avons employé dans ces recherches avait été purifié par solidification à -80° , puis, lorsque le corps solide avait repris l'état gazeux, on avait laissé dégager les premières portions de gaz qui renfermaient une trace d'azote. Ce traitement avait été répété trois fois, et le perfluorure ainsi obtenu ne renfermait plus d'azote. Il était entièrement absorbable par le sodium au rouge.

Densité. — La densité de ce perfluorure de soufre a été déterminée au moyen de l'appareil de MM. H. Moissan et H. Gautier (1). Cette manipulation est des plus faciles.

Nous avons pris grand soin, avant les pesées, de laisser le gaz se mettre en équilibre de température avec l'atmosphère du laboratoire. En opérant sur un gaz pur et sec, nous avons obtenu les chiffres suivants :

I.	II.	III.	IV.	Théorie pour SF ₆ .
4.95	4.99	5.09	5.11	5.06

(La moyonne est de 5.03).

Dans une série d'expériences préalables, nous avons obtenu des

(1) H. MOISSAN et H. GAUTIER. Nouvelle méthode pour la détermination de la densité des gaz (*Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 5, p. 56; 1895).

chiffres inférieurs à 5, lorsque le gaz contenait de l'azote ou un autre fluorure de soufre.

Dosage du fluor en poids. — Cette analyse nous a présenté quelques difficultés, et nous n'avons pu la réaliser qu'en décomposant tout d'abord le perfluorure de soufre par la vapeur de sodium rouge. Cette expérience se fait de la façon suivante :

On prend une cloche courbe en verre de Bohême dont la grande branche possède une longueur supérieure à 76 cm. On emplit cet appareil de mercure, on le retourne sur la cuve, puis on fait passer, dans la partie supérieure, un volume déterminé de perfluorure de soufre, et enfin un fragment de sodium que l'on amène à l'extrémité de la branche courbe fermée. On chauffe ensuite le sodium de façon à le porter à l'ébullition.

Lorsque la vapeur du métal alcalin est surchauffée, elle décompose, sous pression réduite, le fluorure de soufre, et l'on voit une flamme partir du sodium et parcourir une grande partie du tube. On continue à chauffer quelques minutes sans arriver cependant à une absorption complète du gaz. On coupe ensuite, sous le mercure, la partie inférieure de cette longue cloche courbe, de façon à la ramener à des dimensions qui permettent de la retourner sur le mercure pour recueillir et mesurer le gaz résiduel.

Ce gaz est formé entièrement de perfluorure de soufre non décomposé.

Le corps solide, qui résulte de l'action du sodium sur le fluorure de soufre, est un mélange contenant l'excès de métal, du sulfure et du fluorure de sodium.

Cette substance, au contact de l'eau, fournit une dissolution de fluorure, de sulfure et d'alcali. Pour doser le fluor et le soufre dans ce liquide, nous avons précipité le soufre à l'état de sulfure d'argent en laissant la liqueur légèrement alcaline. L'oxyde d'argent se précipitant le dernier, il ne reste que très peu d'argent en solution et l'on enlève ce dernier par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Après neutralisation par le carbonate de soude, le fluor est précipité au moyen du chlorure de calcium. Le précipité est lavé, puis calciné, enfin, repris par l'acide acétique. Le fluorure, recueilli sur un filtre, est calciné puis pesé.

Nous avons obtenu ainsi les teneurs suivantes en fluor :

I.	II.	III.	Théorie pour SF ⁶ .
78.40	78.62	79.10	78.08

Dosage du soufre en poids. — Le mélange de sulfure d'argent et d'oxyde d'argent, précipité par la soude, nous permet de doser

le soufre en poids. En effet, après filtration, le filtre et son contenu sont introduits dans une fiole conique, puis traités par l'acide nitrique fumant. Le sulfure est transformé en sulfate, et l'argent est ensuite éliminé à l'état de chlorure. On chasse enfin la plus grande partie de l'acide nitrique et le soufre est précipité à l'état de sulfate de baryum.

I.	II.	Théorie pour SF ⁶ .
22.00	22.25	21.91

Dosage du fluor et du soufre en volumes. — 1° Par l'action du soufre sur le perfluorure en présence du verre.

Nous avons démontré, dans une Note précédente, que la vapeur de soufre surchauffée décomposait le gaz perfluorure de soufre en produisant un corps moins fluoré qui, à cette température, était détruit par les silicates du verre, avec formation de fluorure de silicium et d'acide sulfureux.

Il est facile, d'une façon approchée, de déterminer dans un mélange de fluorure de silicium et d'acide sulfureux la proportion de chacun de ces deux gaz par l'addition d'une goutte d'eau ou d'un cristal de sulfate ferreux hydraté. Ce dernier composé absorbe, en une heure environ, le fluorure de silicium, sans dissoudre une quantité notable d'acide sulfureux.

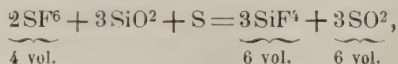
Nous nous sommes assurés, dans des essais préliminaires faits sur des mélanges connus de fluorure de silicium et d'anhydride sulfureux, que cette séparation fournissait des résultats assez satisfaisants.

Nous donnerons comme exemple, les chiffres suivants obtenus dans une de ces analyses :

Fluor 0/0	78.82
Soufre 0/0	20.50

La formule SF⁶ exigerait théoriquement F : 78.08 et S : 21.91.

De plus, cette décomposition du fluorure de soufre, par la chaleur, en présence de la vapeur de soufre et du verre conduisant à un équilibre final, dans lequel il n'existe plus que du fluorure de silicium et de l'acide sulfureux,



il est facile de reconnaître si la contraction répond bien à la formule ci-dessus.

En effet, d'après cette équation, 4 volumes de fluorure de soufre doivent donner après l'expérience 12 volumes de gaz.

Dans trois analyses faites sur la cuve à mercure, nous avons trouvé les chiffres suivants :

	I.	II.	III.
Volume primitif.....	7.8	11.6	14.7
— après action du soufre.....	22.0	33.4	42.7
Augmentation de volume calculée.....	22.4	33.8	43.1

ce qui vérifie bien l'équation précédente.

Dosage du fluor en volume. — 2° Par le sélénium.

Nous avons vu précédemment que le sélénium en vapeur agissait ainsi que le soufre sur le perfluorure. Il se produit en présence du verre, du fluorure de sélénium, un fluorure de soufre, moins riche en fluor, de l'anhydride sélénieux et de l'anhydride sulfureux. Ces derniers composés prennent naissance en même temps, ce qui ne permet pas le dosage du soufre. Mais les fluorures de sélénium et de soufre attaquent tous les deux le verre au rouge; nous avons pu, d'après le volume de fluorure de silicium produit, déterminer le volume du fluor de notre perfluorure de soufre.

Cette action du sélénium se produit lentement, sans incandescence, et, comme celle du soufre, elle n'est complète qu'après une chauffe très prolongée. Nous avons obtenu ainsi, pour le fluor, la proportion de 78,88 0/0.

Analyse donnant le rapport du soufre au fluor. — La méthode analytique qui consiste à décomposer le fluorure de soufre par la vapeur de sodium est très délicate, parce que le sodium se recouvre avec la plus grande facilité d'une petite couche d'hydrate, par un contact très court avec l'air atmosphérique. Si l'on chauffe alors ce sodium en partie oxydé en présence du perfluorure de soufre, en même temps que ce dernier est partiellement décomposé, il se produit une petite quantité d'hydrogène. Il devient donc impossible de tenir compte du volume final, car la séparation du perfluorure de soufre et de l'hydrogène n'a pu être faite d'une manière exacte. Par addition d'oxygène dans l'eudiomètre, puis par détonation, une certaine partie de fluorure est décomposée grâce à la grande quantité de chaleur produite par la réaction.

Dans ces conditions, le dosage du fluor et du soufre en poids permet encore cependant d'établir le rapport de ces deux corps simples, et il nous a donné les chiffres suivants :

	I.	II.	Théorie.
Fluor.....	78.60	77.70	78.08
Soufre.....	21.40	22.30	21.91

qui, comme les analyses précédentes, correspondent à la formule SF^6 .

Conclusions. — En résumé, par l'action d'un excès de fluor sur le soufre, on obtient un nouveau corps gazeux, l'hexafluorure de soufre de formule : SF^6 . Ce gaz est un des plus lourds que nous connaissions, puisque sa densité est égale à 5,03.

Sa composition établit d'une façon très nette l'hexatomicité du soufre. Comme composé fluoré, il correspond à l'anhydride sulfurique SO^3 . Mais l'inertie de ses propriétés rend son étude très intéressante. Il est assez curieux de remarquer que deux corps aussi actifs que le fluor et le soufre fournissent en se saturant complètement un gaz inattaquable par la potasse fondue ou par le sodium à son point de fusion.

Ce nouveau fluorure de soufre est totalement différent des chlorures de soufre que nous connaissons; il démontre, une fois de plus, qu'en chimie il est bon de se défier des analogies et que le fluor, tout en appartenant à la famille des halogènes, possède un caractère bien spécial qui lui permet parfois de fournir des combinaisons inattendues.

N° 35. — Préparation, propriétés et analyse du fluorure de thionyle; par MM. Henri MOISSAN et P. LEBEAU.

Dans les essais préliminaires que nous avons poursuivis sur l'action du fluor sur le soufre, nous avons reconnu qu'en opérant la combinaison de ces deux corps simples dans un vase de verre, il se formait un mélange de fluorures et d'oxyfluorures de soufre parmi lesquels se rencontrait le fluorure de thionyle, de formule SOF^2 .

Il suffisait, en effet, de faire passer le mélange gazeux dans un petit récipient de verre, refroidi à -80° , pour entraîner le fluorure de silicium, qui ne peut se liquéfier à cette température, et obtenir les fluorures de soufre à l'état liquide ou solide. En laissant ensuite le récipient revenir à la température ordinaire, les différents liquides reprenaient successivement l'état gazeux et l'on procédait ainsi à un véritable fractionnement. On rencontrait, dans les portions les moins volatiles, le fluorure de thionyle, dont nous indiquons ici les procédés de préparation et les propriétés.

Nous rappellerons tout d'abord que ce composé a été signalé, il y a quelques années, par M. Meslans (1) dans une séance de la

(1) MESLANS, *Bull. Soc. chim.*, t. 15, p. 391.

Société chimique de Nancy. Ce savant a indiqué que ce gaz pouvait se produire par l'action de certains fluorures métalliques et particulièrement du fluorure de zinc sur le chlorure de thionyle. Cette étude n'a pas été poursuivie par M. Meslans.

PRÉPARATION DU FLUORURE DE THIONYLE

1° *Action du fluor sur le chlorure de thionyle.* — Nous avons réalisé cette action du fluor sur le chlorure de thionyle de la façon suivante : Le tube à dégagement, en platine, de l'appareil à fluor, est courbé à angle droit et pénètre dans un tube à essai en verre dont l'orifice a été étiré de manière à en assurer la fermeture hermétique en le soudant directement sur le tube métallique. Ce petit appareil contient 2 à 3 cc. de chlorure de thionyle. Il est plongé dans un récipient rempli d'acétone dans lequel on peut projeter de l'anhydride carbonique solide de façon à maintenir sa température à quelques degrés au-dessous de 0°. Ce tube à essai est relié par une tubulure latérale avec un ballon à distiller de 30 cc. entouré, lui aussi, d'un mélange d'acide carbonique et d'acétone à une température de — 80°. Il est destiné à retenir le fluorure de thionyle liquéfié. La tubulure de ce ballon est recourbée et sert de tube abducteur. Un robinet à trois voies, placé sur son parcours, permet de mettre l'appareil en communication soit avec l'atmosphère, soit avec un générateur d'azote pur et sec.

On commence par remplir l'appareil de gaz azote, puis on soude le tube à essai au tube de platine qui amène le fluor. Enfin, on établit la communication de l'appareil avec l'atmosphère. Dès que le fluor arrive par le tube métallique à la surface du chlorure de thionyle, il se produit une flamme bleue très pâle. De l'anhydride carbonique est projeté alors dans l'acétone afin d'éviter toute élévation de température qui déterminerait l'attaque du verre.

L'expérience demande 1 heure à 1 h. 1/2 et l'on sépare ensuite, au moyen de la flamme du chalumeau, le petit ballon dans lequel le gaz a été liquéfié.

Le tube abducteur est alors coupé par un trait de tire-point, et l'on en plonge l'extrémité dans une cuve à mercure. On laisse enfin la température s'élever lentement et l'on recueille le gaz qui se dégage entre — 30° et — 40°, en ayant soin de laisser perdre les premières portions.

Le gaz, que l'on obtient dans cette préparation, n'est pas pur, il renferme une petite quantité de chlore que l'on élimine par agitation avec du mercure, mais il contient aussi un oxyfluorure de

soufre inabsorbable par l'eau et qui est beaucoup plus volatil. Ce dernier peut être éliminé par une série de liquéfactions, puis de distillations fractionnées analogues à celles que nous venons de décrire. L'existence d'un autre oxyfluorure et celle du chlore libre établissent que l'action du fluor sur le chlorure de thionyle est plus compliquée qu'on ne l'aurait supposé tout d'abord. En même temps que la réaction principale qui donne naissance au fluorure de thionyle, il se produit un certain nombre de réactions secondaires plus ou moins complexes. Ces expériences nous ont fait préférer le mode suivant de préparation.

2° *Action du fluorure d'arsenic sur le chlorure de thionyle.* — Le chlorure de thionyle pur et récemment rectifié peut être mélangé au trifluorure d'arsenic bien privé d'eau sans donner naissance, tout d'abord, à aucune réaction. Mais, à la température ordinaire du laboratoire, après quelques minutes de contact, le mélange s'échauffe et il se produit un abondant dégagement gazeux. Il se fait une double décomposition avec formation de chlorure d'arsenic et de fluorure de thionyle.

Voici comment l'expérience est disposée : On fait un mélange de 26^{gr},4 de fluorure d'arsenic et de 35^{gr},7 de chlorure de thionyle, répondant à l'équation suivante :



Ce mélange est rapidement introduit dans des tubes en verre de Bohême de 20 mm. de diamètre, fermés à leur extrémité. Chaque tube peut contenir environ 2 cc. du mélange. La partie inférieure de ces tubes est aussitôt refroidie pour empêcher la réaction de se produire, puis ils sont étirés et scellés à la lampe. Ces tubes sont ensuite maintenus pendant 30 minutes à $+100^\circ$. Après refroidissement complet, le tube est amené à une température de -80° pour liquéfier le fluorure de thionyle. On sépare la partie étirée par un trait de lime et l'on adapte un tube à dégagement qui se rend sur la cuve à mercure. Dès que la température du tube arrive aux environs de -35° , le fluorure de thionyle se produit en abondance. Les dernières portions du gaz se dégagent plus lentement à cause de la solubilité du fluorure de thionyle dans le chlorure d'arsenic.

Le gaz recueilli renferme une petite quantité de fluorure d'arsenic ou de chlorure de thionyle. On enlève ces impuretés en le faisant passer dans un petit serpentin de verre refroidi à -23° (ébullition tranquille du chlorure de méthyle) et si cela est nécessaire au moyen d'une nouvelle liquéfaction.

Un certain nombre de fluorures métalliques réagissent de même sur le chlorure de thionyle en donnant le nouveau gaz fluorure de thionyle et un chlorure métallique. Mais, dans la plupart de ces doubles réactions, la décomposition se produit à une température assez élevée pour que le silicium du verre intervienne en produisant, comme nous l'expliquerons plus loin, un mélange de fluorure de silicium, d'anhydride sulfureux et d'oxyfluorure de soufre. Si l'on opère dans des vases métalliques, ces derniers sont rapidement attaqués et l'on n'obtient que fort peu de gaz. Au contraire, la préparation par le fluorure d'arsenic nous a donné de très bons rendements.

Propriétés. — Le fluorure de thionyle est un gaz incolore, fumant légèrement à l'air humide, d'une odeur suffocante aussi désagréable que celle de l'oxychlorure de carbone. Son point d'ébullition est voisin de -32° ; sa densité a été déterminée au moyen de l'appareil de MM. Moissan et Gautier. Trois déterminations faites sur des échantillons différents nous ont donné les chiffres suivants :

I.	II.	III.	Théorie.
3.04	2.90	2.88	2.97

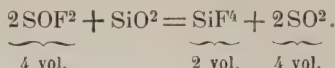
Il est soluble dans le chlorure d'arsenic, dans l'essence de térébenthine et dans la benzine.

La moyenne de ces expériences fournit le chiffre 2,93.

L'action d'une étincelle d'induction très chaude sur le fluorure de thionyle est assez curieuse. Avant que la paroi de verre ait eu le temps de s'échauffer, on voit nettement la surface du mercure se ternir avec rapidité. En même temps le verre se dépolit et il ne tarde pas à se produire du fluorure de silicium et de l'anhydride sulfureux. Lorsque l'étincelle a passé pendant une $1/2$ heure, la décomposition est encore incomplète. Sous l'action de l'étincelle, il y a eu d'abord dissociation de l'oxyfluorure de soufre, mise en liberté d'une petite quantité de fluor, puis formation de fluorure de silicium, dès que le verre intervient dans la réaction.

Si nous chauffons le fluorure de thionyle dans une cloche courbe en verre, la réaction est différente. Si le gaz et le verre sont bien privés d'humidité, la décomposition ne se produit pas avant 400° . Une trace d'eau peut, comme cela arrive souvent, abaisser la température de la décomposition. Lorsque cette décomposition se produit, il se fait du fluorure de silicium et de l'anhydride sulfureux sans que la surface du mercure soit ternie. La réaction peut être totale, mais il est nécessaire de chauffer très longtemps. Elle

nous a servi, ainsi que nous le verrons plus loin, à établir la composition en volume du fluorure de thionyle. Elle est représentée par la formule suivante :



L'hydrogène ne paraît pas réagir sur le fluorure de thionyle au-dessous de la température de décomposition du gaz dans le verre.

Si l'on chauffe un mélange d'hydrogène et de fluorure de thionyle dans une cloche courbe, le volume gazeux augmente dès que l'attaque du verre se produit. Il diminue ensuite aussitôt que l'on atteint la température de ramollissement du verre. Il se dépose alors sur les parois de la cloche courbe du soufre, puis des gouttelettes d'un liquide incolore et très acide. Le gaz restant contient du fluorure de silicium et de l'hydrogène sulfuré. En un mot, l'hydrogène a réagi sur l'acide sulfureux produit dans la décomposition du fluorure de thionyle par le verre. Il a donné naissance à du soufre, de l'hydrogène sulfuré et de l'eau. Cette dernière, agissant sur le fluorure de silicium, a produit une petite quantité d'acide hydrofluosilicique, ce qui explique la complexité du mélange final produit dans cette réaction.

Sous l'influence de l'étincelle, l'action de l'hydrogène sur le fluorure de thionyle est identique à la précédente, mais elle se produit beaucoup plus facilement. Il se fait d'abondantes fumées blanches et un dépôt de soufre, et l'on constate, dans le gaz, la présence de l'hydrogène sulfuré et du fluorure de silicium. On sait d'ailleurs combien ces réactions données par l'étincelle d'induction sont complexes, et M. Berthelot vient d'en fournir un nouvel exemple dans ses « Recherches sur la formation de l'acide azotique pendant les combustions (1) ».

L'oxygène est sans action sur le fluorure de thionyle, lorsque l'on chauffe le mélange des deux gaz dans une cloche courbe de verre. L'oxyfluorure se décompose comme s'il était seul. Il n'en est plus de même lorsque l'on fait agir l'étincelle d'induction sur un mélange d'oxygène et de fluorure de thionyle. Si la température n'est pas trop élevée, il se produit une certaine quantité d'un nouvel oxyfluorure de soufre inabsorbable par l'eau et absorbable

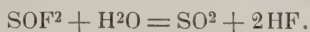
(1) BERTHELOT, Recherches sur la formation de l'acide azotique pendant les combustions (*C. R.*, t. 130, p. 1345).

par la potasse. Enfin, avec une étincelle très faible, il se produit un mélange d'anhydride sulfureux et de fluorure de silicium.

Le soufre et le phosphore ne réagissent pas sur le fluorure de thionyle à une température de 500°.

Le sodium le décompose vers son point de fusion et l'absorption du gaz est complète. La réaction est identique avec l'étain, seulement le fluorure d'étain fondu attaquant le verre, il se produit une petite quantité de gaz fluorure de silicium.

L'eau décompose le fluorure de thionyle assez lentement à la température ordinaire. Cette décomposition est activée par l'agitation. Il se produit de l'acide sulfureux et de l'acide fluorhydrique d'après l'équation suivante :



Un gaz inerte ralentit beaucoup cette réaction.

L'hydrogène sulfuré ne réagit pas à froid sur le fluorure de thionyle, mais à chaud il se produit du soufre, de l'eau et de l'acide fluorhydrique.

Le gaz ammoniac fournit avec le fluorure de thionyle une réaction assez complexe. Au contact d'une petite quantité d'ammoniac, il se produit une matière solide d'un jaune orangé qui tapisse tout le tube et dont la quantité augmente par des additions successives d'ammoniac. Si l'on continue l'addition de ce dernier gaz, l'absorption devient plus rapide et la teinte du composé orangé disparaît peu à peu. Finalement, le produit est blanc. La première phase de la réaction a lieu avec une fixation de 5AzH^3 pour 2SOF^2 . La seconde se produit lorsque l'on a 7AzH^3 pour 2SOF^2 . Le produit blanc final est décomposable par l'acide chlorhydrique avec dégagement de gaz sulfureux et dépôt de soufre.

Le gaz acide chlorhydrique réagit à froid sur le fluorure de thionyle et le mélange gazeux, qui diminue lentement, ne tarde pas à attaquer le mercure.

Analyse. — 1° L'action de la chaleur sur le fluorure de thionyle en présence du verre permet d'établir la composition de ce gaz en volume. En effet, 4 volumes SOF^2 doivent donner 4 volumes de SO^2 et 2 volumes de SiF^4 .

	Volume de gaz.	SiF^4 .	SO^2 .
Trouvé	6.8	3.1	6.1
Calculé	»	3.3	6.3

2° On a traité un volume déterminé de fluorure de thionyle par l'eau. Lorsque l'absorption est complète, le liquide est traité par

une solution titrée d'iode qui permet de doser le soufre. Dans le liquide ainsi obtenu, on précipite le fluor sous forme de fluorure de calcium. Ce dernier se dépose en même temps qu'une certaine quantité de sulfate de calcium. Le mélange est desséché, pesé, puis converti entièrement en sulfate, ce qui permet de déterminer le fluor :

	I.	II.	Théorie.
Fluor.....	44.10	44.40	44.1
Soufre.....	36.30	36.85	37.1

3° Pour vérifier les analyses précédentes, on a disposé dans un tube de verre deux ampoules renfermant des poids exactement déterminés de fluorure d'arsenic et de chlorure de thionyle, ce dernier étant en excès par rapport à la formule de double décomposition.

Le tube a été scellé, les ampoules ont été cassées ensuite par agitation : l'extrémité inférieure du tube a été ensuite abandonnée pendant 12 heures, à la température de 100°. Après refroidissement à -80° , le tube a été ouvert et le gaz produit a été recueilli à l'aide de la trompe à mercure. Volume de gaz : 214 cc. ; absorbable par l'eau : 198 cc. ($H=764$, $T=17$). Le volume à 0° et à 760 mm. est de 182^{cc},63. La quantité de gaz exigée par l'équation précédente serait 176 cc. Cette expérience qui a été répétée deux fois, établit donc l'exactitude de l'équation indiquée ci-dessus et vérifie la formule du fluorure de thionyle.

N° 36. — Sur un nouvel oxyfluorure de soufre, le fluorure de sulfuryle, SO_2F_2 ; par MM. H. MOISSAN et P. LEBEAU.

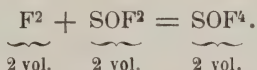
En faisant réagir un excès de fluor sur le soufre dans un appareil de cuivre, nous avons démontré précédemment qu'il se formait un perfluorure ou hexafluorure de soufre de formule SF_6 (1). Ce gaz très lourd était remarquable par sa grande stabilité, puisqu'il était inattaquable par la potasse fondue ou par le sodium à son point d'ébullition. Nous avons fait remarquer que, si cette préparation était faite dans un vase de verre, la réaction était plus compliquée et que, en même temps que l'hexafluorure, il se produisait des oxyfluorures parmi lesquels se trouvait le fluorure de thionyle SOF_2 que nous avons étudié ensuite et qui a été préparé

(1) H. MOISSAN et P. LEBEAU. Sur un nouveau corps gazeux, le perfluorure de soufre (*C. R.*, t. 130, 2 et 9 avril 1900).

complètement pur (1). Nous avons poursuivi l'étude des oxyfluorures qui se forment dans ces conditions, et nous avons établi, dans des expériences préliminaires, que le rendement en oxyfluorures augmentait lorsque l'appareil contenait une petite quantité d'humidité susceptible de fournir de l'oxygène. D'autre part nous avons remarqué que la préparation de l'hexafluorure de soufre, lorsqu'elle était faite dans un appareil de verre, pouvait nous donner de 20 à 30 0/0 de gaz absorbable par une solution aqueuse de potasse.

Nous ajouterons enfin que des proportions plus ou moins grandes de gaz fluorés, absorbables par une solution alcaline, se produisaient encore mais d'une façon variable, dans l'action exercée par le fluor sur le chlorure de thionyle, sur le chlorure de sulfuryle et sur l'hydrogène sulfuré en présence de l'humidité ou du verre.

Si l'on considère l'hexafluorure de soufre SF_6 , on reconnaît de suite que, théoriquement, il peut donner naissance à deux oxyfluorures de formule SO^2F^4 et SO^2F^2 . Le premier de ces composés paraît se former lorsque l'on fait réagir le fluor sur le fluorure de thionyle dans une éprouvette de verre



La réaction se produit, en effet à la température ordinaire et fluorure de thionyle donne, dans ces conditions, son propre volume d'un nouveau gaz non absorbable par l'eau et absorbable lentement par une solution alcaline.

Nous indiquons, dans le présent travail, les procédés de préparation et les propriétés de l'autre oxyfluorure de la même série répondant à la formule SO^2F^2 .

Préparation. — 1° Nous avons utilisé, pour obtenir ce nouveau composé, la réaction que fournit le fluor en présence d'anhydride sulfureux dans un appareil de verre.

L'action du fluor sur le gaz sulfureux est assez différente suivant les conditions de l'expérience. Lorsque l'on fait arriver quelques bulles d'anhydride sulfureux dans une éprouvette de verre remplie de fluor, la combinaison est violente; elle se produit avec explosion et une grande partie du gaz est rejetée hors de l'éprouvette. Dans ces conditions il se forme un mélange de fluorure de

(1) H. MOISSAN et P. LEBEAU, Préparation, propriétés et analyse du fluorure de thionyle (*C. R.*, t. **130**, 28 mai 1900).

thionyle, d'oxygène et d'une petite quantité d'un oxyfluorure non absorbable par l'eau, et décomposable par une solution alcaline. Au contraire, si nous faisons arriver un courant de fluor dans une atmosphère de gaz sulfureux, il ne se produit pas de réaction immédiate, mais dès que la teneur en fluor atteint dans le mélange une certaine limite, il se fait une explosion violente et l'appareil est brisé. Si on détermine, en élevant la température, la combinaison continue du fluor et de l'acide sulfureux la réaction se poursuit tranquillement et l'on obtient surtout le composé SO_2F_2 .

L'appareil était formé de 2 ballons de 250 cc., placés à la suite l'un de l'autre et mis en communication avec deux flacons de verre de même capacité. Les différentes parties de l'appareil portaient deux tubes de verre recourbés à angle droit et donnant passage au courant gazeux. Le premier ballon possédait en outre un troisième tube destiné à l'arrivée du fluor et à l'extrémité de ce tube, nous avons disposé un fil de platine porté à l'incandescence par un faible courant électrique. Cet artifice nous permettait d'amorcer la réaction dès le début du dégagement du fluor. Lorsque l'appareil était bien sec, on déplaçait l'air qui le remplissait par un courant d'anhydride sulfureux, pendant environ 2 heures. Enfin, on faisait arriver, par le tube de verre, un courant continu de fluor. Ce dernier gaz prenait feu dans l'atmosphère d'acide sulfureux, grâce au fil de platine porté au rouge, et la réaction se poursuivait ensuite, le fluor brûlant alors dans l'acide sulfureux avec une flamme blafarde. En même temps une matière blanche facilement fusible se déposait sur les parois du ballon en gouttelettes huileuses. Lorsque la préparation était terminée, on scellait de suite les 3 tubes abducteurs du premier ballon. On portait ce dernier sur la cuve de mercure et le gaz était recueilli dans une éprouvette de verre. L'opération se poursuivait ensuite au moyen du second ballon, les deux flacons qui suivent les ballons de verre ne servant qu'à empêcher tout contact des gaz réagissant avec l'air atmosphérique.

On réunit enfin le gaz du deuxième ballon à celui du premier et l'on obtient ainsi, dans chaque opération, environ 500 cc. de gaz qui contiennent de 250 à 300 cc. d'oxyfluorure absorbable par la potasse. Le mélange gazeux ainsi préparé est abandonné pendant 12 heures en présence de 10 cc. d'eau bouillie qui élimine une petite quantité de fluorure de thionyle et l'excès d'anhydride sulfureux. On lave ensuite à l'eau bouillie et le gaz restant doit être complètement inodore. Il renferme une certaine quantité d'oxygène qui provient, d'une part, de la formation de fluorure de thionyle,

et d'autre part, de la décomposition par la chaleur d'un petit volume de gaz sulfureux.

Le gaz est ensuite séché par du fluorure de potassium fondu, puis liquéfié à -80° dans un appareil de verre relié à une pompe à mercure pour le séparer de l'oxygène qui reste gazeux.

Lorsque la liquéfaction est complète, on fait un vide partiel dans l'appareil, puis on laisse la température s'élever et l'on recueille un gaz entièrement absorbable dans une solution aqueuse de potasse et bouillant à une température constante de -52° .

2° On peut encore préparer cet oxyfluorure en faisant arriver un courant de gaz fluor dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré humide. Le fluor prend feu de suite dans l'hydrogène sulfuré sans qu'on ait besoin d'employer l'artifice du fil de platine porté au rouge. Il se produit une flamme bleue très chaude, et l'on recueille, après l'expérience, un mélange complexe d'hydrogène sulfuré, de fluorure de silicium, d'hexafluorure de soufre, de fluorure de thionyle et du nouvel oxyfluorure. Ce dernier gaz est séparé par des lavages à l'eau, par un traitement avec une solution de sulfate de cuivre, puis après dessiccation, il est liquéfié à -80° , et enfin fractionné dans le vide.

3° Le même mélange gazeux peut s'obtenir en décomposant l'hydrogène sulfuré sec par le fluor dans un appareil de verre. L'oxygène de l'oxyfluorure est fourni, dans ce cas, par l'eau qui résulte de l'action de l'acide fluorhydrique sur le verre.

Propriétés du fluorure de sulfuryle. — Le fluorure de sulfuryle est un gaz incolore, inodore, se liquéfiant à la température de -52° et se solidifiant dans l'oxygène liquide. Son point de fusion est de -120° .

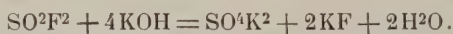
A cette température sa tension est de 65 mm., et à -80° elle égale 241 mm. La détermination de sa densité, à la température de 15° nous a donné les chiffres :

I.	II.	III.	IV.	V.	Théorie pour SO_2F_2 .
3.54	3.53	3.57	3.56	3.55	3.53

Ce gaz est sans action chimique sur l'eau, même en tube scellé à la température de $+150^{\circ}$. L'eau en dissout environ un dixième de son volume à $+9^{\circ}$. L'alcool, à la même température, en dissout environ 3 volumes. Il est insoluble dans l'acide sulfurique à 66° . Ce gaz appartient bien à la série de l'hexafluorure de soufre, car il possède comme lui, une grande stabilité. Non décomposable par l'eau à la température ordinaire il est lentement absorbable par

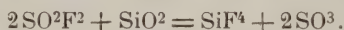
une solution aqueuse de potasse. Il est très lentement absorbé par l'eau de chaux et l'eau de baryte.

La potasse aqueuse ou alcoolique décompose ce gaz d'après la réaction suivante :



Cette réaction a été vérifiée par l'analyse.

Chauffé dans une cloche courbe en verre de Bohême, il ne produit aucune réaction avant la température du rouge sombre. Si l'on chauffe davantage, le verre s'attaque lentement, et enfin, au point de ramollissement du verre de Bohême, la réaction devient plus nette, le volume diminue, il se produit du fluorure de silicium et, grâce à l'oxygène du verre, de l'anhydride sulfurique :



Nous ajouterons que cette réaction est complexe, et qu'il se produit en même temps une petite quantité d'anhydride sulfureux.

Action de l'hydrogène. — En présence d'un excès d'hydrogène, le fluorure de sulfuryle, chauffé dans une cloche courbe, attaque le verre et fournit, dès le rouge sombre, un corps solide blanc qui a donné au contact de l'eau les réactions de l'acide sulfurique et de l'acide fluorhydrique. La réaction est identique avec l'étincelle d'induction.

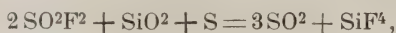
Action du fluor. — Nous avons fait réagir sur le fluorure de sulfuryle du fluor bien exempt d'acide fluorhydrique qui n'attaquait pas le verre à la température ordinaire. Après deux heures de contact sur la cuve à mercure, le volume n'avait pas changé et les propriétés du fluorure de sulfuryle étaient restées constantes. Nous avons pris alors un volume déterminé de 2^{cc},75 de fluorure de sulfuryle que nous avons placé dans une cloche courbe de verre de Bohême, et que nous avons additionné de 12 cc. de gaz fluor. On a ensuite chauffé lentement, jusqu'à la température de 200° la partie courbe de la cloche, et l'on s'est arrêté dès qu'une légère irisation s'est produite à la surface intérieure du verre. En agitant ensuite, après refroidissement avec du mercure, le fluor a été absorbé, et il nous est resté 2^{cc},75 d'un gaz présentant toutes les propriétés du fluorure de sulfuryle. Le fluor est donc sans action sur ce nouveau composé.

Action de l'oxygène. — Il ne se produit aucune réaction entre le fluorure de sulfuryle et l'oxygène à la température de ramollissement du verre. Si l'on fait passer pendant une heure des étincelles d'induction dans un mélange de un volume de fluorure de

sulfuryle et de deux volumes d'oxygène, il ne se fait qu'une très légère décomposition avec production d'une très petite quantité de fluorure de silicium. La plus grande partie du gaz reste inaltérée. Sur 4^{cc},9 après une heure et demie d'expérience, il n'y a eu de décomposé que du gaz fluorure de sulfuryle.

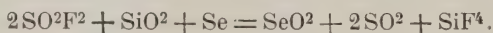
Action du soufre. — Le soufre réagit sur le fluorure de sulfuryle au rouge naissant. L'expérience a été faite dans une cloche courbe, et après une demie heure de chauffe, on constate que le volume a augmenté. Il reste après l'expérience un mélange de gaz fluorure de silicium et anhydride sulfureux. En partant d'un volume de 3^{cc},2, nous avons trouvé 4^{cc},6 d'acide sulfureux et 1^{cc},6 de fluorure de silicium.

D'après la réaction suivante :



nous aurions dû trouver théoriquement : acide sulfureux 4^{cc},8 et fluorure de silicium 1^{cc},6. Ces chiffres sont assez voisins pour vérifier en volume la formule SO^2F^2 du fluorure de sulfuryle.

Sélénium. — La décomposition du fluorure de sulfuryle se produit à une température plus basse que la précédente; elle vérifie de même la composition du fluorure de sulfuryle par la réaction suivante :



Phosphore et arsenic. — Le phosphore et l'arsenic peuvent être distillés dans le gaz fluorure de sulfuryle sans produire aucune réaction.

Silicium. — Ce métalloïde réagit lentement au rouge sombre sur le fluorure de sulfuryle. Il se produit du fluorure de silicium et de l'anhydride sulfureux. Après une heure de chauffe, la réaction est incomplète.

Bore-Carbone. — Ces corps simples, au rouge sombre, ne décomposent pas le fluorure de sulfuryle.

Action des métaux. — Le sodium peut être fondu dans le gaz fluorure de sulfuryle sans produire aucune réaction. Mais pour peu qu'on élève la température une absorption totale se produit. Nous avons utilisé cette réaction pour doser le soufre et le fluor dans ce nouveau corps gazeux.

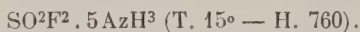
Le calcium chauffé au-dessous du rouge se combine au fluorure de sulfuryle avec incandescence; il se forme une masse grise contenant du sulfure de calcium, et un résidu insoluble dans l'eau renfermant tout à la fois du fluor, du soufre et du calcium. Lorsque

l'on chauffe du magnésium pur dans une cloche courbe de verre de Bohême remplie de fluorure de sulfuryle, la réduction du verre par le magnésium se produit avant l'attaque du fluorure.

Le fer n'a pas d'action au rouge sombre.

Action de quelques composés gazeux. — Au rouge sombre, le gaz acide chlorhydrique est sans action sur le fluorure de sulfuryle. Au contraire l'hydrogène sulfuré réagit assez rapidement à la même température, en donnant un dépôt de soufre et une diminution du volume total.

Le gaz ammoniac, qui ne se combine pas à l'hexafluorure de soufre, se combine au contraire lentement, à la température ordinaire, au fluorure de sulfuryle. Il se produit une matière blanche, solide, soluble dans l'eau, dont la formule, d'après le volume du gaz absorbé serait :



Analyse du fluorure de sulfuryle. — Pour faire l'analyse de ce nouveau corps gazeux, nous avons utilisé la propriété que possède la vapeur de sodium de décomposer cet oxyfluorure en donnant un mélange solide de sulfure et de fluorure alcalins.

Un volume déterminé de gaz est introduit dans une cloche courbe en verre de Bohême dont la grande branche mesure 0^m,80. On fait arriver ensuite un morceau de sodium dans la partie courbée, et l'on chauffe jusqu'à ce que l'absorption du gaz soit complète.

On laisse refroidir, on constate alors que la hauteur du mercure dans la grande branche de la cloche courbe est sensiblement égale à la pression atmosphérique, ce qui démontre que l'absorption du gaz a été totale. On laisse alors rentrer l'air avec précaution, et il ne reste plus ensuite qu'à doser le soufre et le fluor, dans le produit fondu, mélangé d'un excès de sodium qui reste dans la partie courbe de la cloche.

L'extrémité du tube renfermant ce mélange est coupée, et l'on projette les fragments dans une solution aqueuse de nitrate d'argent. Il se produit aussitôt un précipité de sulfure d'argent et d'oxyde d'argent, en même temps que des fluorures d'argent et de sodium entrant en solution.

On filtre. La partie liquide sert à doser le fluor ; le précipité permet de déterminer le soufre.

Dosage du soufre. — Le précipité (mélange d'oxyde et de sulfure) est traité par un excès d'eau de brome, fin d'oxyder le soufre

et d'amener l'argent à l'état de bromure insoluble. On filtre et l'on dose le soufre à l'état de sulfate de baryum.

Dosage du fluor. — Le fluor est dosé à l'état de fluorure de calcium dans le liquide filtré obtenu précédemment.

Pour cela on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique, puis on ajoute dans la liqueur filtrée du carbonate de soude en léger excès et du chlorure de calcium. Il se produit un précipité de fluorure de calcium, et l'on détermine le dosage comme à l'ordinaire.

Dans les eaux de filtration, on constate presque toujours la présence d'une petite quantité de soufre provenant de l'oxydation superficielle du sulfure de sodium pendant la première partie de l'analyse.

On précipite ce soufre à l'état de sulfate de baryum, et l'on ajoute ce nouveau poids à celui qui a été trouvé précédemment.

	I.	II.	Théorie pour SO^2F^2 .
Soufre.....	31.73	30.96	31.37
Fluor.....	36.87	»	37.26
Oxygène.....	»	»	31.37

Ainsi que nous venons de l'expliquer, nous avons donné tout d'abord la préférence à cette décomposition au rouge du fluorure de sulfuryle par la vapeur de sodium, afin d'éviter la formation de composés fluosulfurés qui auraient pu ne pas nous donner tout le soufre sous forme d'acide sulfurique.

Mais ces premiers résultats ont été vérifiés par une autre méthode. Nous absorbons un volume déterminé de fluorure de sulfuryle par une solution alcoolique de potasse. Après avoir chassé l'alcool, on précipitait le soufre à l'état de sulfate de baryte en liqueur acide. Le fluor était dosé par le procédé précédent dans le liquide filtré. On s'assurait ensuite que le précipité de sulfate de baryum ne renfermait pas de fluor.

Nous avons trouvé ainsi les chiffres suivants :

	I.	II.	Théorie pour SO^2F^2 .
Soufre.....	31.86	31.60	31.37
Fluor.....	37.42	36.98	37.26

Conclusions. — En résumé, nous avons obtenu un nouveau corps gazeux appartenant à la série de l'hexafluorure de soufre. Il en possède la grande stabilité, et par son peu d'affinité, il peut lui être comparé. Sa formule déduite de sa densité, de son analyse et de ses réactions est SO^2F^2 . On peut donc le considérer comme

l'hexafluorure SF_6 , dans lequel le fluor est remplacé par de l'oxygène. Par sa formule il semble correspondre au composé déjà connu, le chlorure de sulfuryle. En réalité le groupement sulfuryle, s'il existe dans ce nouveau gaz, fait partie d'une molécule beaucoup plus stable dans laquelle les réactions ne permettent pas de le mettre en évidence.

Une fois de plus, ces expériences démontrent que si le fluor est bien incontestablement en tête de la famille des halogènes, il est un peu en retrait, avec des propriétés spéciales et caractéristiques qui l'éloignent légèrement du chlore et en même temps le rapprochent de l'oxygène.

N° 37. — Sur la préparation électrolytique de l'antimoniure de lithium et de quelques alliages de ce métal; par M. P. LEBEAU.

Le lithium s'unit à l'antimoine avec un grand dégagement de chaleur. Si l'on place dans le fond d'un tube à essai, un peu d'antimoine grossièrement pulvérisé, sur lequel on dispose un petit fragment de lithium et, que l'on chauffe doucement; on voit tout d'abord le métal fondre, puis réagir violemment avec une vive incandescence. Une partie de la matière est volatilisée, et il reste dans le fond du tube un corps noir, fondu, décomposant l'eau à froid, avec production d'hydrogène.

En raison de cette facilité de combinaison, nous avons pensé à appliquer à la préparation d'un composé défini de lithium et d'antimoine, la méthode que nous avons déjà décrite pour l'obtention des arséniures, des antimoniures et des alliages des métaux alcalins (1). Nous rappellerons qu'elle consiste à faire agir sur un métal ou un métalloïde un excès notable de métal alcalin, dans un creuset de fer à couvercle vissé. L'excès de métal alcalin qui, dans la plupart des cas, sert de dissolvant au composé formé, est éliminé à l'état de métal ammonium soluble dans le gaz ammoniac liquéfié. Mais la préparation du lithium, qui est une opération de laboratoire facile à réaliser, est cependant assez coûteuse lorsqu'il s'agit d'obtenir plusieurs centaines de grammes de ce métal. Cette considération nous a conduit à renoncer à l'emploi du creuset de fer, qui aurait pu donner cependant de bons résultats, et à utiliser un dispositif permettant de traiter des quantités moindres de matière.

(1) P. LEBEAU, *Comptes rendus*, 1900, t. 130, p. 502.

Un poids déterminé de lithium est d'abord fondu dans une nacelle de nickel, placée dans un tube de verre, relié à une trompe à mercure qui permet d'y faire le vide. On dispose ensuite à la surface du métal une quantité connue d'antimoine, calculée de telle sorte que le métal soit en grand excès. On chauffe après avoir fait le vide de nouveau. La réaction se produit bien au-dessous du rouge avec incandescence, projection et volatilisation d'une partie importante de la matière. On distingue au-dessus et de chaque côté de la nacelle des parties fondues projetées et un enduit noir provenant de la volatilisation, tandis que dans les portions du tube plus éloignées, le lithium est venu former un beau miroir métallique. La violence de cette réaction ne permet pas de prévoir même très approximativement la composition du produit final restant dans la nacelle. Dans la plupart des cas on ne retrouve guère que la moitié ou le tiers du poids des substances mises en présence. Il ne reste pas de lithium non combiné, ainsi qu'il est facile de le constater en traitant le produit par le gaz ammoniac liquéfié.

Il était vraisemblable de supposer que des additions successives de petites quantités de lithium à l'antimoine, pourraient donner lieu à une réaction plus régulière. Nous avons pensé que le meilleur moyen serait de produire le lithium en présence même de ce métalloïde. La préparation électrolytique de ce métal avec une cathode d'antimoine était donc indiquée. Nous avons réussi en effet à réaliser de cette façon, avec la plus grande facilité, la combinaison du lithium et de l'antimoine et, fait plus inattendu, à obtenir de suite un composé défini.

Pour cela, on fait fondre dans une capsule de porcelaine de 500 cc. de capacité un mélange à parties égales de chlorure de potassium et de chlorure de lithium. On dispose ensuite dans la capsule, une électrode positive formée par une tige de charbon graphitique de 10 mm. de diamètre et une électrode négative composée d'une tige de fer de 3 mm. de diamètre, à l'extrémité de laquelle on a soudé par coulage une trentaine de grammes d'antimoine. Nous utilisons une intensité de courant de 15 ampères. Dès le début de l'électrolyse, l'antimoine est solide dans le bain; malgré cela le lithium libéré s'y combine entièrement. Après une demi-heure de marche environ, la cathode est liquide, on peut en retirer la tige de fer. Puis peu à peu la solidification se produit, la matière augmente de volume considérablement et le lithium est toujours absorbé en totalité. Deux heures après on voit apparaître à la surface du bain quelques petits

globules brillants de métal. Si à ce moment on retire du bain l'électrode négative, on constate à sa surface la présence d'un peu de lithium métallique peu adhérent. On rompt alors le courant, on coule le contenu de la capsule sur une plaque de porcelaine et on laisse refroidir, dans un dessiccateur, la masse solide, qui est préservée de l'oxydation par une mince couche de chlorures qui la recouvre entièrement.

C'est une substance fondue à texture très cristalline, de couleur gris ardoisé foncé, décomposant l'eau très rapidement, à froid, avec production d'hydrogène pur. Ce corps, comme l'antimoniure d'aluminium possède un point de fusion beaucoup plus élevé que ceux de ses éléments constitutants.

L'antimoniure de lithium, ainsi préparé présente une composition constante, correspondante à la formule SbLi^3 . Ce fait s'explique par la propriété qu'il possède de ne pas dissoudre le lithium et de ne pas se dissoudre lui-même dans ce métal dans les conditions de l'expérience.

L'analyse nous a fourni les chiffres suivants qui établissent bien sa composition. Nous avons pris : $\text{Sb} = 120$; $\text{Li} = 7$.

				Théorie pour SbLi^3 .
Lithium 0/0.....	15.32	15.38	15.27	14.89
Antimoine 0/0.....	84.93	84.78	84.72	85.10

Les écarts des nombres trouvés avec les nombres calculés sont dus à la présence d'un peu d'antimoniure de potassium dans le produit.

Le procédé que nous venons d'exposer s'applique également bien à la préparation des alliages de lithium avec les métaux relativement fusibles.

En résumé, l'antimoine et le lithium se combinent aisément, en donnant lieu à un grand dégagement de chaleur, mais la violence même de la réaction, empêche d'obtenir pratiquement un composé défini par union directe. Au contraire, en électrolysant un mélange à poids égaux de chlorure de lithium et de chlorure de potassium avec une cathode d'antimoine, on forme un antimoniure défini cristallisé, peu fusible, répondant à la formule SbLi^3 . Ce même mode opératoire s'applique très bien à la préparation d'un certain nombre d'alliages de lithium.

N° 38. — Sur une nouvelle préparation et sur les propriétés de l'antimoinure de lithium; par M. P. LEBEAU.

L'antimoine pulvérisé, placé dans le fond d'un tube de verre, sous une couche de gaz ammoniac liquéfié conserve son éclat et

le liquide surnageant est absolument incolore. Si l'on fait tomber dans ce tube un petit fragment de lithium, on voit apparaître une belle teinte bleue, due à la formation du lithium-ammonium. Par l'agitation, cette coloration est détruite, en même temps qu'une partie de l'antimoine, est transformée en un produit gris, à reflets rougeâtres, qui reste longtemps en suspension. Le lithium-ammonium réagit donc très facilement sur l'antimoine. Nous nous sommes proposé de rechercher quelle était la composition du corps qui prend naissance dans ces conditions.

Nous avons opéré successivement en présence d'un excès d'antimoine et d'un excès de lithium.

Expériences avec excès d'antimoine. — La séparation de l'antimoine pulvérisé, du produit résultant de l'action du lithium-ammonium étant fort difficile, nous avons utilisé ce métalloïde sous forme de fragments. Une petite barre d'antimoine pesant $2^{\text{gr}},528$ a été placée, dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités, avec un fragment de lithium de $0^{\text{gr}},373$. Le tube a été scellé, après avoir été rempli, jusqu'au quart de sa hauteur environ, avec de l'ammoniac liquide, à l'aide du dispositif décrit par M. Moissan (1). La réaction n'est plus instantanée. Elle se produit beaucoup plus lentement qu'avec la poussière d'antimoine, mais elle est néanmoins complète au bout de quelques heures : ce que l'on constate par la disparition de la coloration bleue du lithium-ammonium. Le tube est ouvert après refroidissement. On laisse l'ammoniac s'évaporer et le résidu est traité par l'eau. Il se décompose en dégageant de l'hydrogène et en produisant une masse floconneuse noire que l'on sépare facilement par lévigation, de l'antimoine non attaqué. Ce dernier, qui s'est presque toujours brisé en plusieurs fragments, a conservé son éclat. Nous avons retrouvé dans cette expérience $0^{\text{gr}},379$ de métalloïde. La quantité combinée au lithium ($0^{\text{gr}},373$) est donc égale à $2^{\text{gr}},149$. Ces nombres nous permettent d'établir la composition centésimale de l'antimoniure formé SbLi^3

		Théorie pour SbLi^3 .
Antimoine 0/0.....	85.21	85.10
Lithium 0/0.....	14.79	14.89

Ce corps est donc identique à celui que nous avons obtenu par électrolyse (2).

(1) H. MOISSAN, Sur une nouvelle méthode de manipulation des gaz liquéfiés en tubes scellés (*C. R.*, t. 133, p. 768).

(2) P. LEBEAU, Sur la préparation de l'antimoniure de lithium et de quelques alliages de ce métal (*C. R.*, t. 134, p. 231).

Dans un essai semblable, où nous avons mis en présence un fragment pesé d'antimoine avec la quantité de lithium, correspondant exactement à celle exigée par la formule ci-dessus, la combinaison a été totale.

Expériences avec excès de lithium. — L'action du lithium-ammonium sur l'antimoine finement pulvérisé est assez rapide pour que l'on puisse établir la composition approximative du produit formé de la façon suivante :

On met dans un tube refroidi à -80° et contenant de l'ammoniac liquide un poids déterminé d'antimoine en poudre fine. On projette ensuite dans ce tube, successivement, de petits fragments de lithium de 10 milligr. environ, dont les poids ont été préalablement déterminés. On cesse dès que le dernier morceau ajouté donne lieu à une coloration bleue permanente, ce qui nous indique la présence d'un excès de lithium, sous forme de métal ammonium. On peut ainsi déterminer, à 10 milligr. près, au maximum, la quantité de métal combiné à l'antimoine.

Des expériences plus rigoureuses ont été faites en ajoutant en une seule fois à l'antimoine un excès de métal, que l'on éliminerait ensuite, par des lavages rapides à l'ammoniac liquide. Le produit était analysé après avoir enlevé par l'action de la chaleur et du vide le gaz ammoniac qu'il retenait. Dans tous les cas nous avons obtenu des nombres très voisins de ceux qui expriment la composition de l'antimoniure SbLi^3 .

Propriétés de l'antimoniure SbLi^3 . — Le composé obtenu en faisant réagir le lithium-ammonium sur l'antimoine ne paraît pas cristallisé. Il présente une coloration d'un gris brun. Il est très divisé et par suite beaucoup plus altérable que l'antimoine cristallisé préparé par électrolyse, dont il possède d'ailleurs les propriétés.

Nous rappellerons que ce dernier se présente sous forme d'une masse fondue très cristalline d'un gris ardoisé. Finement pulvérisé et examiné sous le microscope il paraît posséder une certaine transparence avec une coloration rouge brun. Il raye le spath, mais n'entame pas la fluorine. Sa densité à 17° est voisine de 3.2.

Ce composé possède la propriété d'être beaucoup moins fusible que ses éléments constituants. Son point de fusion est un peu supérieur à 950° . Il ne nous a pas été possible de le déterminer d'une façon plus rigoureuse, par suite de l'attaque des récipients par ce composé, dans le voisinage de sa température de fusion. Si l'on essaye par exemple de le fondre dans un creuset de Rose et

dans une atmosphère d'hydrogène, une réaction vive ne tarde pas à se produire et détruit rapidement le fond du creuset.

Chauffé à 850° pendant plusieurs heures dans une nacelle de nickel, disposée dans un tube de verre traversé par un courant d'hydrogène, ce corps ne change pas de poids.

Cet antimoinure est attaqué avec incandescence et à des températures peu élevées, par le fluor, le chlore et l'iode. Avec le chlore la réaction a lieu au-dessous de 100°; avec le brome et l'iode, elle ne se produit que dans la vapeur de ces métalloïdes. Il semble se former dans la plupart des cas des composés doubles halogénés de lithium et d'antimoine.

L'air sec ou l'oxygène sec n'altèrent pas l'antimoniure de lithium, à la température ordinaire, mais un fragment chauffé un instant dans la flamme d'un brûleur Bunsen s'enflamme et continue à brûler. Dans l'oxygène la combustion a lieu avec une belle flamme violette, provoque la fusion et la volatilisation partielle des produits de l'oxydation.

Le soufre donne lieu à une belle incandescence, qui se manifeste à son point de fusion. Le sélénium et le tellure se combinent également à ce composé bien au-dessous de leur température de fusion.

Ces trois corps simples donnent des substances facilement fusibles, fournissant avec l'eau, même dans le cas du tellure, des liquides produisant dans les solutions des sels de plomb, d'argent, d'étain, de cuivre, de manganèse, de zinc, des précipités caractéristiques. Avec le soufre nous avons obtenu un liquide donnant les réactions des sulfo-antimoniates alcalins.

Nous avons chauffé l'antimoniure de lithium avec de l'arsenic dans un courant d'hydrogène, il se produit de l'arséniure de lithium fondu qui nous a fourni au contact de l'eau un dégagement d'hydrogène arsénié presque pur. La chaleur de formation de l'antimoniure de lithium serait donc inférieure à celle de l'arséniure.

Le carbone décompose l'antimoniure de lithium à haute température, plus facilement que l'arséniure. Cette propriété rend assez délicate la préparation de ce corps au four électrique, par réduction de l'antimoniate de lithium au moyen du charbon. On obtient presque toujours une matière mélangée de charbon, de carbure de lithium et d'antimoine.

L'antimoniure de lithium s'unit à la plupart des métaux. Dans quelques uns, notamment dans l'étain et le plomb, il semble se dissoudre sans altération. Ces métaux conservent en effet leur malléabilité, leur peu de dureté, et on distingue au microscope

dans leur masse des parties plus foncées rapidement détruites par l'eau.

Les hydracides gazeux, les composés oxygénés de l'azote, l'anhydride sulfureux sont décomposés avec incandescence par l'antimoniure du lithium. Au rouge, ce dernier corps décompose le gaz ammoniac avec fixation d'azote et dégagement d'hydrogène.

Le gaz ammoniac liquéfié le dissout en donnant un liquide de couleur brun rouge foncé qui abandonne par évaporation un composé gris répondant sensiblement à la formule $\text{SbLi}^3.\text{AzH}^3$.

L'eau réagit à la température ordinaire. Il se dégage de l'hydrogène pur et il se dépose une masse floconneuse noire d'antimoine. Avec les solutions d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, on obtient un gaz qui renferme un peu d'hydrogène antimonié.

L'antimoniure de lithium est un réducteur très énergique. Il réduit la plupart des chlorures, sulfures et oxydes métalliques. Broyé avec du permanganate de potassium, il détonne violemment.

En résumé, le lithium-ammonium réagit sur l'antimoine en donnant un composé ayant, comme le produit obtenu par électrolyse, la formule SbLi^3 . Ce corps se dissout dans l'ammoniaque liquide et s'y unit pour former la combinaison $\text{SbLi}^3.\text{AzH}^3$. L'antimoniure de lithium est beaucoup moins fusible que ses éléments constitutants. Cette particularité mérite d'être rapprochée de celle observée pour l'antimoniure d'aluminium par M. Henri Gautier (1). Enfin ce composé jouit de propriétés réductrices très énergiques.

N° 39. — Sur le poids atomique de l'uranium.

Réponse à G. Hinrichs; par M. J. ALOY.

Dans un ouvrage très récent sur les poids atomiques et l'unité de la matière, G. Hinrichs rapporte *en partie* seulement mon travail sur le poids atomique de l'uranium et le commente très inexactement.

Tout d'abord G. Hinrichs met en cause M. A. Gautier confondant ainsi un membre de l'Institut qui présente une communication et l'auteur qui la publie. M. A. Gautier a simplement présenté à l'Académie une note au sujet de recherches faites hors de son laboratoire et dont je dois garder toute la responsabilité.

(1) H. GAUTIER, Sur la fusibilité des alliages métalliques (*C. R.*, t. 123, p. 409).

Du reste la critique assez peu courtoise de G. Hinrichs se résume en ceci :

Il est impossible de critiquer les déterminations de J. Aloy faute de nombre. Si G. Hinrichs avait compris le texte français, il aurait vu que j'exposais surtout ma méthode. Le titre de la communication « Nouvelle méthode de détermination des poids atomiques, application à l'uranium » l'indique suffisamment. Quant aux nombres, ils ont été communiqués à l'Association française pour l'avancement des sciences (Paris, 1900) publiés avec tous les détails de mes expériences dans ma thèse de doctorat ès sciences (janvier 1901) et reproduits dans les *Annales de Chimie et de Physique* (1901).

Henrichs s'élève ensuite contre le choix de 14,04 pour poids atomique de l'azote. Je n'ai pas à discuter ses préférences trop motivées peut-être par le désir d'avoir des poids atomiques plus théoriques que conformes aux résultats expérimentaux. Dans ma méthode qui consiste à mesurer l'azote et à peser l'uranium pour un poids quelconque d'azotate ce poids atomique intervient comme facteur d'un calcul et fut-il erroné cela n'infirmerait en rien la certitude de mes expériences.

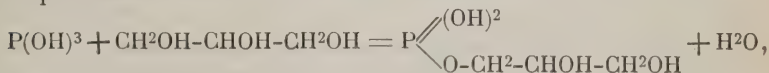
En somme G. Hinrichs prenant pour base de ses appréciations sur un travail, non pas un mémoire fondamental, mais une note où ce travail est seulement indiqué, n'apporte aucun fait précis et seulement une confusion regrettable.

N° 40. — Éthérification de l'acide phosphoreux par la glycérine et le glycol, par M. P. CARRÉ (1).

I. — *Éthérification par la glycérine.*

Si l'on chauffe en proportion équimoléculaires de l'acide phosphoreux avec de la glycérine anhydre, on constate qu'une certaine proportion d'acide phosphoreux est éthérifiée.

En titrant le mélange avec une liqueur alcaline, on retrouve, en virant à l'héliantine la totalité de l'acide phosphoreux employé. A la phtaléine on ne retrouve qu'une partie de l'acide. Il faut en conclure (puisque l'acide phosphoreux est monobasique à l'hélianthine et bibasique à la phtaléine) que la réaction s'effectue suivant l'équation :



(1) *Comptes rendus*, 21 novembre 1901.

et que l'acide glycéro-phosphoreux formé est monobasique à l'hélianthine et la phtaléine.

Marche d'une éthérification faite à 125° à l'air libre sur des proportions équimoléculaires d'acide phosphoreux et de glycérine anhydres.

Temps de chauffage.	Quantité d'acide éthérifiée.
5 heures.....	26.1 0/0
10 —	42.6
15 —	57.0
20 —	60.5
30 —	60.7
50 —	53.0
70 —	49.0

On voit que l'éthérification passe par un maximum. Cela provient de ce qu'une certaine quantité de glycérine s'est évaporée lorsqu'on prolonge le chauffage, et par suite la limite d'éthérification se trouve abaissée.

En effet la limite d'éthérification est d'autant plus élevée que la quantité de glycérine en présence de l'acide phosphoreux est plus grande par rapport à ce dernier. Ainsi :

	Éthérification.
1 mol. de $P(OH)^3$ + 2 mol. de glycérine ont donné.....	69.3 0/0
— 10 —	86.7

J'ai également étudié l'éthérification dans le vide sous 15 mm. de pression et à 125°. La limite d'éthérification est la même qu'à l'air libre, mais elle est atteinte beaucoup plus rapidement.

	Éthérification.
Après 10 heures, et pour des proportions équimoléculaires, j'ai constaté.....	60.2 0/0
Après 30 heures, et pour des proportions équimoléculaires, j'ai constaté.....	54.2

Quelles que soient les conditions de température et de pression, je n'ai pu faire réagir les deux oxhydriles de l'acide phosphoreux.

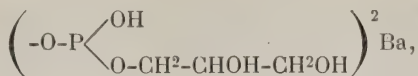
Par ébullition avec l'eau l'acide glycérophosphoreux obtenu est décomposé en régénérant l'acide phosphoreux et la glycérine.

J'ai préparé le sel de baryum pour vérifier qu'il correspond bien aux sels de l'acide ci-dessus.

Le mélange éthérifié est repris par l'eau et saturé par la baryte. On sépare le phosphite de baryum formé. On concentre la solution à basse température et on précipite par l'alcool. Le produit forme

d'abord une émulsion qui au bout de 24 heures laisse déposer un corps sirupeux. On le redissout dans l'eau et le précipite de nouveau par l'alcool pour le purifier.

Je n'ai pu jusqu'ici le faire cristalliser. Séché dans le vide à 100° il présente la composition suivante :



ainsi que le prouve l'analyse. Trouvé : P, 13.68; C, 15.96; H, 3.64; Ba, 30.4 — théorie : P, 13.87; C, 16.1; H, 3.56; Ba, 30.6.

Ce sel réduit les sels d'argent, il est saponifié à froid par les alcalis, inaltéré par l'eau froide, mais décomposé par l'eau bouillante.

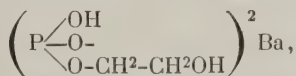
J'ai aussi préparé le sel de calcium qui présente une composition analogue. Ce sel est par suite identique à celui que MM. Lumière et F. Perrin disent avoir obtenu en partant du trichlorure de phosphore et de la glycérine (*C. R.*, 21 octobre 1901).

J'ai traité la solution aqueuse du sel de baryum par la quantité théorique d'acide sulfurique pour essayer d'isoler l'acide glycérophosphoreux. Mais la solution concentrée, même à froid dans le vide, laisse finalement un mélange d'acide phosphoreux, de glycérine et d'acide glycérophosphoreux renfermant environ 62 0/0 d'acide étherifié; c'est-à-dire correspondant précisément au maximum d'éthérification obtenu lors de la préparation.

II. — *Ethérification par le glycol.*

La réaction est comparable à celle de la glycérine. Elle donne l'acide $\text{P} \begin{array}{l} \text{(HO)}^2 \\ \text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} \end{array}$ également monobasique à l'hélianthine et à la phtaléine.

J'ai préparé le sel de baryum, qui correspond bien à la formule



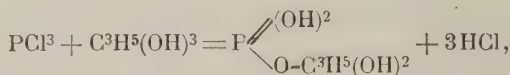
comme le prouve l'analyse. Trouvé : P, 16.00; C, 12.34; H, 2.62; Ba, 35.36 — théorie : P, 16.02; C, 12.4; H, 2.58; Ba, 35.4.

Ce sel est très soluble dans l'eau, et très déliquescent comme le sel correspondant fourni par la glycérine.

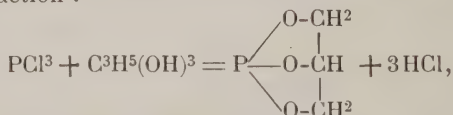
N° 41. — Action du trichlorure de phosphore sur la glycérine et le glycol ; par M. P. CARRÉ.

I. — Action sur la glycérine.

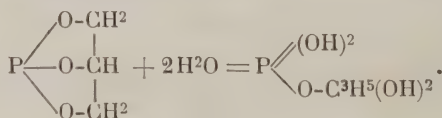
MM. Lumière et F. Perrin (*C. R.*, 21 octobre 1904) ayant fait réagir le trichlorure de phosphore sur la glycérine ont indiqué la formule suivante :



équation dans laquelle il a sans doute été oublié 2 molécules d'eau au premier membre ; car l'obtention de l'acide monoglycérophosphoreux, par action du trichlorure de phosphore sur la glycérine (avec élimination de 3HCl) ne pourrait s'expliquer qu'en admettant d'abord la réaction :



et l'action ultérieure de l'eau qui donnerait suivant eux :



Travaillant déjà sur ce sujet lors de la publication de MM. Lumière et F. Perrin, et ayant obtenu des résultats différents j'ai continué cette étude.

Sur 92 gr. de glycérine anhydre, je verse peu à peu et en refroidissant 137^{gr},5 de trichlorure de phosphore (soit molécules égales). La température à laquelle s'effectue la réaction est d'environ 70 à 80°. Je constate un départ de 78 gr. d'HCl. Le produit brut est maintenu dans le vide en présence d'un alcali, de manière, à enlever tout l'acide chlorhydrique formé. Repris par l'eau il ne renferme plus de chlore directement décelable à l'azotate d'argent.

Mais après saponification par un alcali, on retrouve 20.4 0/0 de chlore dans le produit brut obtenu, quantité correspondant précisément à celle qui nous manque pour avoir le départ de 3 molécules d'HCl.

D'autre part j'ai saponifié les éthers formés par ébullition avec

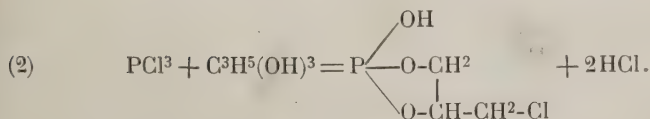
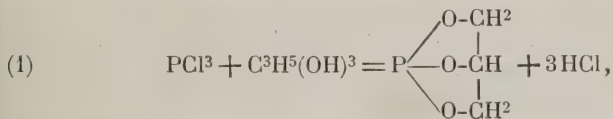
l'eau, saturé par du carbonate de chaux, l'acide phosphoreux régénéré et évaporé à sirop au bain-marie.

En reprenant par l'alcool, j'ai isolé un mélange de glycérine et de monochlorhydrine de la glycérine $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}^2\text{Cl}$.

Par distillation fractionnée de ce mélange, j'ai en effet obtenu un produit ayant le point d'ébullition de la monochlorhydrine α et renfermant 30.2 0/0 de Cl (Calculé pour $\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^2\text{Cl}$, 30.3)

Je me propose de déterminer s'il se forme en même temps de la monochlorhydrine β , en reprenant la préparation sur une plus grande quantité.

Il me semble donc que la réaction du trichlorure de phosphore sur la glycérine s'effectue suivant les deux équations suivantes :



En reprenant le produit par l'eau, on le trouve monoacide à l'hélianthine et à la phtaléine, et par ce dosage alcalimétrique on retrouve la totalité du phosphore renfermé dans le mélange.

Par ébullition avec un excès de liqueur titrée, il faut, en virant à la phtaléine, le double de l'alcali nécessaire pour neutraliser le produit à froid, plus une certaine quantité correspondant au chlore fixé sur la glycérine ; ce qui est une nouvelle vérification des réactions ci-dessus.

J'ai pensé que la formation de chlorhydrine de la glycérine pouvait provenir, soit de ce que le trichlorure de phosphore tombait dans un excès de glycérine, l'HCl formé réagissant alors sur la glycérine en excès, soit de ce que la température de réaction était trop élevée.

J'ai alors introduit peu à peu la glycérine dans le trichlorure de phosphore ; les résultats obtenus ont été sensiblement les mêmes. De cette façon il est encore difficile d'empêcher l'évaluation de température.

Pour éviter tout échauffement j'ai fait réagir, sur la glycérine anhydre, le trichlorure de phosphore en solution dans l'éther anhydre. On laisse en contact plusieurs jours, en agitant de temps en temps, car la glycérine est insoluble dans l'éther. Il est ainsi

facile de ne pas dépasser 25 à 30°. On chasse finalement l'éther et l'HCl dans le vide.

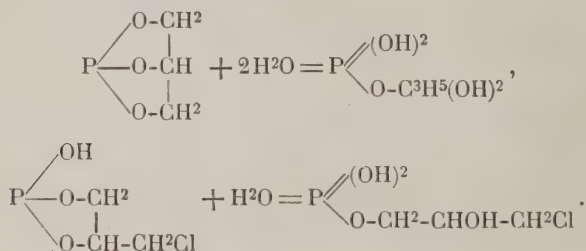
Cette opération m'a donné pour 92 gr. de glycérine et 137^{gr} 5 de PCl³ : 90gr. d'HCl.

Le produit brut de réaction renferme encore 12.6 0/0 de chlore décelable seulement après saponification.

Il est impossible d'effectuer la réaction à plus basse température. Vers 0°, le trichlorure de phosphore et la glycérine ne réagissent pas l'un sur l'autre.

Je n'ai donc pu éviter la formation de chlorhydrine. Dans tous les cas j'ai obtenu à la fois les réactions 1 et 2; la réaction 1 en proportion d'autant plus grande que la température est plus basse.

Puisque le produit repris par l'eau est monoacide, et que d'autre part nous connaissons l'acide monoglycérophosphoreux comme étant monoacide, on est tenté d'admettre les deux réactions suivantes :



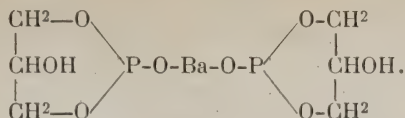
En préparant le sel de baryum je n'ai pu obtenir le glycérophosphite de baryum fourni par l'acide phosphoreux et la glycérine, même en variant les conditions de l'hydrolyse.

Le produit repris par l'eau est saturé par la baryte, la solution obtenue, évaporée à basse température et précipitée par l'alcool fournit un mélange de deux sels, l'un chloré l'autre non chloré. On les sépare facilement en profitant de ce que le sel chloré se dissout dans l'alcool à 70°, tandis que le sel non chloré y est presque insoluble.

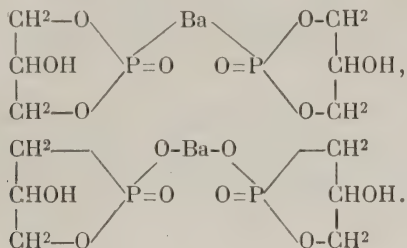
Après cinq ou six précipitations semblables, on obtient un produit absolument exempt de chlore. A l'analyse il m'a donné les chiffres suivants, trouvé : P, 15.2; C, 17.1; H, 2.93; Ba, 33.28 — calculé pour : P²O⁸H¹²C⁶Ba : P, 15,08; C, 17.51; H, 2.91; Ba, 33.33.

Si ce composé était capable de fixer directement de l'O, on

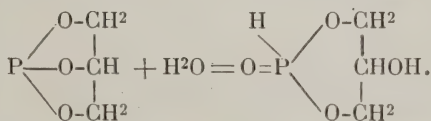
pourrait par analogie avec les travaux de Zimmermann (1) lui donner la formule :



je n'ai pu y réussir. On pourrait donc de préférence lui donner l'une des deux formules suivantes :



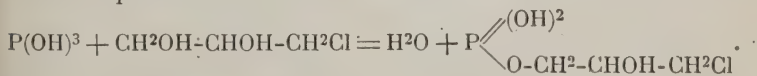
Donc dans aucun cas l'action du trichlorure de phosphore sur la glycérine ne m'a fourni l'acide glycérophosphoreux obtenu avec l'acide phosphoreux et la glycérine, car la composition du sel de baryum me conduit à admettre la réaction suivante de l'eau sur le produit brut :



MM. Lumière et F. Perrin ne disent pas s'ils ont eu bien soin de prendre de la glycérine anhydre ; on sait que la glycérine industrielle renferme toujours de l'eau, au moins 3 à 4 0/0 pour la glycérine à 30° B° et 10 0/0 pour celle à 28° B°. Cette présence d'eau expliquerait la formation d'une petite quantité d'acide monoglycérophosphoreux par la formation préalable d'acide phosphoreux. J'étudie également le mode d'action de l'eau sur le produit donné par la réaction 2 ; je n'ai pas encore terminé.

Pour faciliter l'étude du produit 2 j'ai essayé de le préparer en partant de la monochlorhydrine $\text{CH}_2\text{OH—CHOH—CH}_2\text{Cl}$.

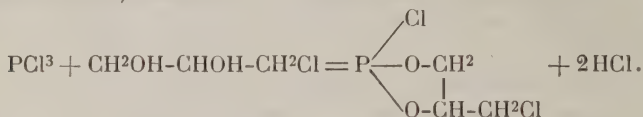
L'acide phosphoreux ne donne pas le même corps. Il réagit suivant l'équation.



(1) D. ch. G., t. 7, p.

En effet, après le chauffage de ces deux produits, il existe une différence de titrage à l'hélianthine et à la phthaléine et on retrouve tout le chlore après éthérification; j'ai préparé le sel de baryum qui à l'analyse m'a donné. Trouvé : Ba, 28,3, Cl, 14,48 — théorie pour $P^2O^3C^6H^{14}Cl^2Ba$: Ba, 28,39; Cl, 14,6.

Par action du PCl^3 sur la monochlorydrine j'ai constaté un départ de $2HCl$, donc :

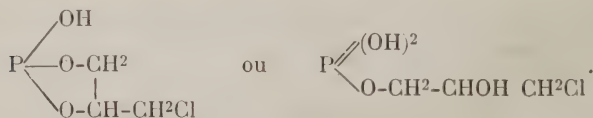


Ce produit peut être distillé dans le vide avec beaucoup de précautions, car il est très facilement décomposé par la chaleur. Pour le distiller, on chauffe au bain-marie vers 70° en refroidissant bien le ballon récepteur; le corps distille bien que très lentement.

On obtient un liquide fumant à l'air et qui correspond bien à la composition ci-dessus. En effet il renferme un atome de Cl éliminable par l'eau à l'état d' HCl . Si on titre le Cl après décomposition aqueuse on trouve 20.2 0/0, c'est-à-dire 1 atome.

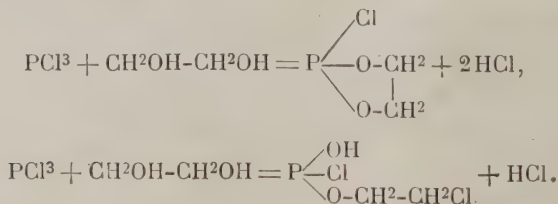
Après saponification on trouve : 40.37 de Cl. J'ai aussi dosé le P, 17,5, calculé pour $PO^2C^3H^5Cl^2$: P, 17,7; Cl, 40,5.

Ce produit repris par l'eau est diacide, une acidité provenant de l' HCl formé, l'autre de l'éther phosphoreux. Je n'ai pas encore déterminé si la décomposition aqueuse fournissait le corps :

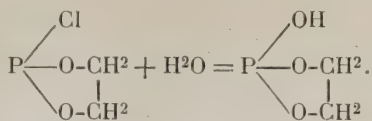


II. — Action sur le glycol.

Une étude analogue à la précédente m'a conduit à admettre les deux réactions suivantes :



Je n'ai encore étudié que le premier de ces éthers. L'action de l'eau peut s'exprimer au moyen de l'équation :



En effet le sel de baryum correspondant a pour formule $[\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{O}]^2\text{Ba}$ ainsi que le prouve l'analyse. Trouvé : P, 17.32; C, 13.58; H, 2.31; Ba, 39.1 — théorie : P, 17,63; C, 13.67; H, 2.28; Ba, 39.03.

La réaction ne m'a pas donné l'acide glycophosphoreux qu'on obtient avec l'acide phosphoreux.

(Institut de chimie appliquée.)

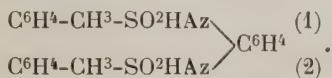
N° 42. — Sur quelques dérivés du p.-sulfochlorure de toluène et de l'o.-nitro-p.-sulfochlorure de toluène; par MM. Frédéric REVERDIN et Pierre CRÉPIEUX.

Dans notre précédente communication sur le même sujet (*Bull. Soc. chim.*, 1901, t. 25, p. 1044) il s'est glissé une erreur que nous tenons à rectifier.

La *di-o.-nitrotoluène-p.-sulfone-m.-phénylène-diamine* fond à 197° et non pas au-dessus de 300° comme nous l'avions indiqué.

Nous avons, avec la collaboration de M. le Dr G. Dörr, complété la série des dérivés des phénylène-diamines par la préparation des composés suivants :

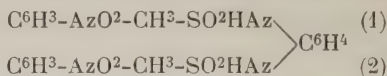
Di-toluène-p.-sulfone-o.-phénylène-diamine



On l'obtient en faisant bouillir pendant une heure les solutions alcooliques de p.-sulfochlorure de toluène et d'o.-phénylène-diamine. Le liquide laisse déposer par concentration et addition d'une petite quantité d'eau, le composé ci-dessus qui, après cristallisation dans l'alcool étendu, est en aiguilles blanches, fusibles à 201-202°. Il est facilement soluble dans l'alcool étendu, dans l'acide acétique cristallisable, l'alcool méthylique, le chloroforme, le benzène et l'acétone, difficilement soluble dans la ligroïne.

Analyse. — 0^{gr},1924 de substance ont donné 12^{cc},3 d'Az (13°, 719 mm.) — calculé pour C²⁰H²⁰O⁴Az²S² : Az, 6.73; trouvé : Az, 7.14.

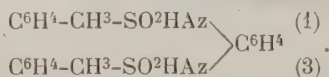
Di-o.-nitrotoluène-p.-sulfone-o.-phénylène-diamine



Préparée de la même manière que le dérivé précédent en partant de l'o.-nitro-p.-sulfochlorure de toluène, elle cristallise dans l'acide acétique étendu en aiguilles blanches, fusibles à 162-163°. Elle se dissout facilement dans les dissolvants ordinaires à l'exception de la ligroïne, dans laquelle elle est difficilement soluble.

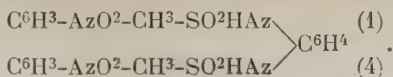
Analyse. — 0^{gr},1882 de substance ont donné 19^{cc},8 d'Az (18°, 716 mm.) — calculé pour C²⁰H¹⁸O⁸Az⁴S² : Az, 11.07; trouvé : Az, 11.38.

Di-toluène-p.-sulfone-m.-phénylène-diamine



Ce produit, qui peut être préparé par la méthode habituelle, a été aussi obtenu, avec un très bon rendement, en ajoutant peu à peu une solution de 1 partie de p.-sulfochlorure de toluène dans 1 partie de pyridine à une solution de 1 p. de m.-phénylènediamine dans 1 p. 1/2 de pyridine. Le mélange s'échauffe jusque vers 70° (en faisant la réaction avec 2^{gr},5 de base); lorsque la température a baissé, on dissout le produit de la réaction dans l'alcool et on introduit cette solution en remuant, dans une grande quantité d'eau additionnée de HCl; la substance se précipite un peu colorée, on filtre, on dissout à la température du bain-marie dans de la lessive de soude étendue, additionnée d'une petite quantité de noir animal et on précipite de nouveau par HCl; on fait ensuite cristalliser dans l'acide acétique étendu (1.5 p. d'acide acétique et 1 p. d'eau). Le produit ainsi purifié est en aiguilles blanches, fusibles à 172°; il est facilement soluble à chaud dans l'alcool pur ou étendu, ainsi que dans l'acide acétique étendu ou non; il est saponifié par H²SO⁴ conc. à froid.

Analyse. — 0^{gr},1640 de substance ont donné 10^{cc},5 d'Az (15°, 730 mm.) — calculé pour C²⁰H²⁰O⁴Az²S² : Az, 6.73; trouvé : Az, 7.20.

Di-o.-nitrotoluène-p.-sulfone-p.-phénylènediamine

Préparée de la même manière que les dérivés correspondants de l'o et de la m.-phénylènediamine, elle cristallise dans l'acétone étendue d'eau, en prismes légèrement colorés en jaune, qui ne sont pas encore fondus à 250°. Elle est difficilement soluble dans l'alcool, presque insoluble dans le benzène, la ligroïne, le chloroforme et l'acide acétique cristallisable, assez soluble dans l'acétone à chaud.

Analyse. — 0^{gr},2220 de substance ont donné 22^{cc},2 d'Az (13°, 722 mm.) — calculé pour C²⁰H¹⁸O⁸Az⁴S²: Az, 11.07; trouvé: Az, 11.21.

Les points de fusion des différents dérivés sont donc :

Di-toluène-p.-sulfone-o.-phénylène-diamine.....	201-202°
— m. —	172°
— p. — au-dessus de....	250°
Di-o.-nitrotoluène-p.-sulfone-o.-phénylène-diamine.....	162-163°
— m. —	197°
— p. — au-dessus de	250°

N° 43. — Action des oxydants sur le pentachlorophénol ;
par M. Et. BARRAL.

Par oxydation à l'aide de l'acide azotique fumant, l'hexachlorophénol- α (hexachlorocyclohexadièneone-1-4) se transforme intégralement en quinone tétrachlorée ou chloranile (tétrachlorocyclohexadiènedione-1-4) chimiquement pure (1) ; il était intéressant de savoir si le pentachlorophénol, plus facile à préparer, peut se transformer en chloranile pur, avec un bon rendement.

Non seulement aucun des principaux oxydants ne transforme intégralement le pentachlorophénol en quinone ; mais, beaucoup ne donnent pas de chloranile, tandis que d'autres détruisent en grande partie le pentachlorophénol, dont une fraction minime est transformée en chloranile.

Néanmoins, quelques réactions oxydantes présentent un certain intérêt, et plusieurs m'ont permis de saisir le processus de la transformation du pentachlorophénol en quinone tétrachlorée.

(1) E. BARRAL, *Thèse de Paris*, 1895.

Acide azotique fumant : 1° *A froid*. — Dans de l'acide azotique fumant, refroidi à $+8^{\circ}$, le pentachlorophénol finement pulvérisé se dissout avec absorption de chaleur et dégagement d'abondantes vapeurs rutilantes contenant du chlore, en produisant un liquide rouge foncé ; on laisse en contact pendant 24 heures à une température ne dépassant pas 10° . Le liquide qui contient de la *chloropicroïne* et les cristaux de *chloranile*, est versé dans beaucoup d'eau, le chloranile insoluble est recueilli et pesé. Le rendement en chloranile impur a été de 40 0/0 de la quantité théorique.

2° *A chaud*. — Comme dans l'expérience précédente, le pentachlorophénol se dissout dans l'acide azotique fumant, avec dégagement de vapeurs rutilantes et de chlore ; en chauffant lentement au bain-marie, la réaction devient très vive vers 50° , il se dégage des torrents de vapeurs rutilantes contenant du chlore et de la chloropicroïne ; après 2 heures à $50-60^{\circ}$, la réaction est à peu près terminée, on verse le liquide dans une grande quantité d'eau. Le produit insoluble contient du chloranile très impur, dans la proportion de 16,6 0/0 du poids théorique.

Acide azotique ordinaire. — A froid, le pentachlorophénol se dissout partiellement dans 10 fois son poids d'acide azotique ordinaire à 35° B. ; en chauffant lentement, la dissolution s'effectue peu à peu, la réaction devient vive vers 60° , il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, du chlore et de la chloropicroïne. Le chloranile obtenu est très impur, avec un rendement de 23 0/0.

Acide chromique. — Une solution d'acide chromique à 10 0/0 est chauffée pendant 24 heures, au bain-marie bouillant, avec le dixième de son poids de pentachlorophénol très finement pulvérisé. Il se forme du chlorure de chrome et de l'acide chlorhydrique ; il reste 20 0/0 du pentachlorophénol non détruit, sans trace de chloranile.

Bichromate de potassium et acide sulfurique. — Dans les mêmes conditions il reste 36 0/0 de pentachlorophénol non décomposé, mélangé à des matières visqueuses jaunes, sans chloranile.

Dans ces deux dernières expériences, le carbone du pentachlorophénol a sans doute été transformé en CO^2 , car l'acide chromique a été réduit et la solution aqueuse ne contenait pas de matières organiques.

Acide disulfurique. — Cet acide, qui réagit à froid comme oxydant sur l'hexachlorophénol, n'a pas d'action sur le pentachlorophénol ; celui-ci se dissout à chaud dans l'acide sulfurique

fumant, en noircissant un peu ; par refroidissement, de longues aiguilles de pentachlorophénol cristallisent dans la masse et on retrouve le même poids de pentachlorophénol.

En faisant passer du chlore, on obtient un peu de quinone tétrachlorée.

Chlorate de potassium et HCl. — Du chlorate de potassium a été projeté peu à peu dans de l'acide chlorhydrique tenant en suspension du pentachlorophénol finement pulvérisé. Le pentachlorophénol a été en grande partie détruit ; suivant la température, les résultats ont été différents : 1° au bain-marie bouillant, il s'est formé 4 0/0 de chloranile et un peu de matières jaunes huileuses, le reste du pentachlorophénol a disparu ; 2° à 80°, il se détruit moins de pentachlorophénol (environ 75 à 80 0/0) et il reste des matières jaunes visqueuses d'où j'ai retiré un peu d'hexachlorophénol α en prismes quadratiques jaunes fusibles à 104°.

Ces deux expériences montrent qu'il se forme d'abord de l'hexachlorophénol sur lequel réagit l'oxydant pour le transformer en quinone tétrachlorée.

Eau régale. — Au bain-marie, vers 80°, l'eau régale ($\frac{2}{3}$ HCl) détruit environ le quart du pentachlorophénol ; le reste est transformé en un liquide visqueux jaune contenant un peu d'hexachlorophénol et de chloranile. Le mécanisme de cette transformation est le même que pour l'expérience précédente.

Chlore, acide chlorhydrique et eau. — Pour vérifier la formation de l'hexachlorophénol par fixation de chlore et sa transformation ultérieure en chloranile par oxydation au moyen de l'eau en présence du chlore, j'ai fait passer pendant longtemps un courant de chlore dans une solution d'acide chlorhydrique tenant en suspension du pentachlorophénol finement pulvérisé ; suivant la température, j'ai eu trois résultats différents.

1° *A chaud*, à 80-90° ; il se forme un liquide oléagineux contenant : un peu de chloranile, du pentachlorophénol non altéré, une petite quantité de matière jaune huileuse et de l'hexachlorophénol α fusible à 105-106° ;

2° *Au bain-marie bouillant*, il ne se forme pas d'hexachlorophénol, mais seulement du chloranile, sans destruction notable du pentachlorophénol ;

3° *A froid*, il se produit un mélange de matière huileuse jaunâtre et d'heptachlorophénol α , fusible à 98° [Beilstein (1) ; Zincke

(1) *D. ch. G.*, t. 2, p. 2182.

et Schaum (1); E. Barral (2)], décomposable à 130° en hexachlorophénol et acide chlorhydrique :



Ce corps paraît être un produit intermédiaire entre le pentachlorophénol et l'hexachlorophénol, se formant pendant la préparation de l'hexachlorophénol; ce qui le prouve, c'est la remarque suivante que j'ai faite pendant la préparation de l'hexachlorophénol : quand on fait passer du chlore dans une cornue contenant du pentachlorophénol additionné de chlorure d'antimoine, au commencement de la transformation il se dégage moins de HCl (absorbé dans les flacons à eau) que ne l'indique l'augmentation de poids du pentachlorophénol; au contraire, à la fin de l'opération, il se dégage beaucoup de HCl pour une faible augmentation de poids du contenu de la cornue.

Permanganate de potassium acide. — La solution aqueuse de permanganate de potassium, acidulée avec un peu d'acide sulfurique, est décolorée à chaud, en présence du pentachlorophénol; il faut ajouter peu à peu une notable quantité de permanganate pour obtenir une action sensible. Il s'est formé du pentachlorophénate de manganèse, du sulfate et du chlorure de manganèse, un peu de substances huileuses, mais pas trace de chloranile; une faible portion du pentachlorophénol a été détruite.

Permanganate de potassium alcalin. — En solution rendue fortement alcaline par la potasse caustique, le permanganate de potassium détruit une petite quantité de pentachlorophénol avec formation de substances huileuses jaunes. L'action est la même à froid ou à chaud; seule, la proportion des matières huileuses augmente à chaud.

Sulfate de manganèse et acide azotique. — Au bain-marie bouillant, un mélange de 15 gr. de pentachlorophénol finement pulvérisé, 150 gr. d'eau, 5 gr. de sulfate de manganèse et 15 gr. d'ac. azotique, donne un dégagement de chloropicrine; après 10 heures, il reste une petite quantité d'un produit visqueux. insoluble dans l'eau, d'où l'éther de pétrole froid permet de séparer 2^{gr}, 3 de chloranile insoluble (soit 15 0/0); le pentachlorophénol a été détruit en grande partie.

Bioxyde de sodium. — Dans de l'eau tenant en suspension du pentachlorophénol finement pulvérisé, on fait tomber peu à peu un

(1) *Ibid.*, mars 1894, p. 537.

(2) *Thèse de Paris*, 1895.

poids égal de bioxyde de sodium, on agite d'abord à froid, puis pendant 1 heure au bain-marie bouillant. Dans ces conditions, le pentachlorophénol ne subit aucune transformation ; au contraire, un échantillon un peu coloré en rose a été complètement décoloré et purifié par ce traitement. Cette décoloration par le bioxyde de sodium permet de purifier plus facilement le pentachlorophénol.

Persulfate d'ammonium. — La solution aqueuse de persulfate d'ammonium (15 0/0), chauffée pendant 10 heures à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, avec du pentachlorophénol, ne produit pas de réaction bien sensible : un peu de pentachlorophénol est décomposé avec production d'une très petite quantité de matières huileuses indéterminées.

Persulfate d'ammonium et ammoniacque. — Dans une dissolution ammoniacale de pentachlorophénol, on ajoute peu à peu du persulfate d'ammonium par petites fractions ; le liquide devient très rapidement rouge foncé, surtout à chaud. En maintenant le liquide pendant longtemps à l'ébullition, tout en ajoutant de temps en temps un peu de persulfate d'ammonium et de l'ammoniacque, on voit se former peu à peu un précipité amorphe rouge foncé, dans lequel j'ai constaté la présence des corps suivants : pentachlorophénate d'ammonium, chloranile, chloranilate d'ammonium, chloranilamate d'ammonium et chloranilamate de pentachlorophénol. La séparation des trois derniers corps est très difficile ; leur analyse donne des résultats qui diffèrent de 1 à 2,5 0/0 des chiffres théoriques ; aussi, je me propose de faire ultérieurement une étude plus complète de cette réaction, d'autant mieux que la formation de chloranile n'a été constatée qu'une seule fois dans un liquide devenu acide, tout à la fois par la volatilisation de AzH^3 par la chaleur et par le dédoublement du persulfate en sulfate et acide sulfurique.

N° 44. — Sur la transformation du pentachlorophénol en quinone tétrachlorée ; par M. Et. BARRAL.

L'action des principaux oxydants sur le pentachlorophénol ne m'a pas permis d'obtenir facilement de la quinone tétrachlorée ; mais, en étudiant de près les cas où il y a production de chloranile, on peut se rendre compte du mécanisme de la transformation du pentachlorophénol en quinone tétrachlorée.

Cette seconde partie de la question présente surtout un intérêt

théorique au point de vue du processus de la transformation, d'abord d'un phénol en cétone, puis de celle-ci en dicétone. Dans un précédent travail (1), j'ai démontré la constitution cétonique de l'hexachlorophénol α , $O_1 = C^6Cl^4 = Cl_4^2$ et dicétonique de la quinone tétrachlorée, $O_1 = C^6Cl^4 = O_4$, ainsi que les relations existant entre ces deux corps, par : 1° la formation du chlorure de carbone $Cl_1^2 = C^6Cl^4 = Cl_4^2$; 2° la transformation intégrale de ce même chlorure de carbone, aussi bien que de l'hexachlorophénol α , en quinone tétrachlorée.

En faisant réagir les oxydants sur le pentachlorophénol, dont la constitution est différente, puisqu'il présente les 3 doubles liaisons du noyau benzénique, j'ai constaté les faits suivants :

1° Dans tous les cas où il y a formation de chloranile, la plus grande partie du pentachlorophénol est détruite ;

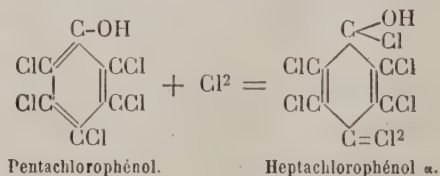
2° Lorsqu'il se produit du chloranile, sa formation est précédée de celle de l'hexachlorophénol α , sur lequel l'oxydant réagit pour transformer la cétone en dicétone. Dans trois expériences (action de ClO^3K et HCl ; eau régale; Cl avec HCl et H^2O), où l'oxydation a été produite par le chlore et l'eau, j'ai obtenu de l'hexachlorophénol comme produit intermédiaire ;

3° En faisant passer, à froid, du chlore dans HCl tenant en suspension du pentachlorophénol, j'ai obtenu un autre corps intermédiaire, l'heptachlorophénol α , C^6Cl^7OH , fusible à 98° , décomposable à 130° en HCl et hexachlorophénol :



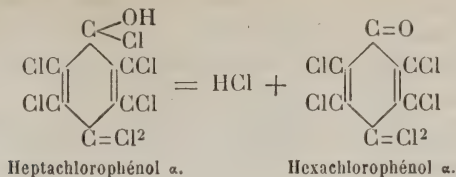
Lorsqu'il n'a pas été possible d'isoler ces deux produits intermédiaires (heptachlorophénol α et hexachlorophénol α), par exemple avec l'acide azotique concentré, c'est que l'oxydant agit avec trop d'énergie, sans laisser trace des produits intermédiaires.

Comme il y a toujours production de chlore dans les oxydations où j'ai constaté la formation de quinone tétrachlorée, le premier stade du processus peut s'exprimer par la relation :

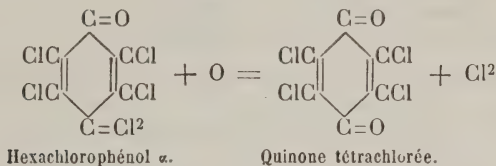


(1) *Thèse de Paris*, 1895.

Dans le second, l'heptachlorophénol perd HCl pour se transformer en hexachlorophénol :

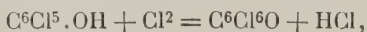


Enfin, l'hexachlorophénol α est oxydé :



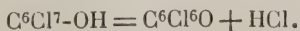
Le premier stade, c'est-à-dire la fixation du chlore sur le pentachlorophénol, sans dégagement d'acide chlorhydrique, explique trois faits que j'avais observés plusieurs fois dans la préparation (1) de l'hexachlorophénol α :

1° Le commencement de la transformation du pentachlorophénol en hexachlorophénol s'effectue avec beaucoup de difficultés; 2° au commencement de cette transformation, le dégagement de l'acide chlorhydrique est très faible; non seulement il ne correspond pas, pour une certaine augmentation de poids du produit, à la relation :



mais il est très notablement inférieur à 1 mol. de HCl dégagé pour 1 mol. de Cl fixé; 3° au contraire, vers la fin de l'opération, le dégagement de HCl est bien supérieur à l'augmentation de poids du liquide, fait qui s'explique par la décomposition de l'heptachlorophénol α .

Pendant une préparation, le pentachlorophénol avait déjà absorbé un poids de chlore correspondant à la transformation d'environ la moitié du produit, lorsqu'on a dû interrompre le courant de chlore pour changer le ballon producteur; la température s'étant élevée à 125-130°, j'ai constaté un dégagement spontané et abondant d'acide chlorhydrique. Cette production de HCl, le courant de chlore étant interrompu, s'explique par la décomposition de l'heptachlorophénol α :



Dans la préparation de l'hexachlorophénol α , lorsqu'on emploie du chlore imparfaitement desséché, il se produit de la quinone tétrachlorée qui vient se sublimer à la partie supérieure de la cornue, avant même que le pentachlorophénol ait été transformé en hexachlorophénol. Cette formation de chloranile ne s'observe pas avec le chlore liquide parfaitement sec.

L'acide sulfurique de Nordhausen, qui agit, même à froid, comme oxydant sur l'hexachlorophénol pour le transformer intégralement en quinone tétrachlorée ne produit pas trace de ce dernier corps quand on le met en contact à froid ou à chaud avec le pentachlorophénol; celui-ci n'est pas décomposé et ne subit aucune transformation. Cette différence d'action montre la profonde différence qui existe entre la constitution du pentachlorophénol et celle de l'hexachlorophénol α . Mais, si on fait passer du chlore, on constate la formation d'un peu de quinone tétrachlorée.

(Institut chimique de Lyon.)

N° 45. — Étude sur l'essence de fleurs d'orangers douces ou néroli portugal; par M. Eug. THEULIER.

Cette essence a été obtenue par distillation simple des fleurs d'orangers douces sans cohobation. Elle est jaune foncé et son odeur ne rappelle en rien celle du néroli ordinaire bigarade.

Ses propriétés sont les suivantes :

Densité à 23°.....	0,860
Pouvoir rotatoire à 23°.....	+29°30'
Éthers en acétate de linalyle.....	6.35 %

Avec l'alcool à 90°, elle donne un trouble soyeux, mais il n'y a pas solution.

La recherche de l'anthranilate de méthyle est restée infructueuse.

Par le froid on obtient un dépôt assez abondant de petites lamelles cristallines, d'aspect nacré, dont le point de fusion est situé à 55°. Il est intéressant de remarquer que la paraffine que l'on retire de l'essence de néroli bigarade fond également à 55°; ce sont probablement les deux mêmes corps. Ces lamelles nacrées se volatilisent facilement sans décomposition et sans résidu.

Après avoir séché l'essence sur du sulfate de soude, 80 gr. ont

été fractionnés par distillation à la pression ordinaire. Voici les résultats obtenus :

			Densité à 25°.	Pouvoir rotat. à 26°.
I.....	160-170°	9,630 ^{gr}	0,8617	+50°40'
II.....	170-175	10,870	0,8575	+48°8'
III.....	175-180	6,980	0,8604	+42°32'
IV.....	180-185	5,330	0,8606	+36°18'
V.....	185-190	3,170	0,8712	+25°
VI.....	190-200	3,380	0,888	+26°
VII.....	200-210	1,400	»	»
VIII.....	210-220	1,610	»	»
IX.....	220-233	1,800	»	»
Résidu.....	»	35,830	»	»

L'examen de ces nombres nous apprend tout d'abord une chose, c'est la présence d'une assez grande quantité de terpènes et de produits à points d'ébullition élevés. De plus cette essence ne renferme pas de principe prédominant, mais un certain nombre de constituants plus ou moins abondants.

Les portions I, II, III, IV, sont réunies et distillées à deux reprises sur du sodium. Par fractionnement le produit se scinde en deux parties : une passant à 160-161°, possédant une densité de 0,8462 à 29° et un pouvoir rotatoire de + 63° à 29°, et la seconde distillant entre 174-176° dont la densité est de 0,8406 à 28°.

La première fraction (160-161°) fut chauffée avec deux fois et demie son poids d'acide acétique cristallisable et un dixième d'acide sulfurique à 50 0/0, pendant trois heures au bain-marie à la température de 55-60°. Après ce temps, il ne reste plus que quelques traces de liquide surnageant. L'acétate formé est séparé à l'eau, lavé plusieurs fois, puis saponifié avec une solution de potasse caustique. Après évaporation de l'alcool, le résidu est repris par l'eau et il se sépare une masse solide; celle-ci après trois cristallisations dans l'éther de pétrole donne un produit fondant à 212° en tube scellé; nous avons donc affaire à de l'isobornéol et le produit primitif est le camphène droit liquide.

La fraction distillant à 174-176° est dissoute dans un mélange d'alcool amylique et d'éther et cette solution est versée peu à peu dans une solution éthérée de brome bien refroidie; la décoloration du brome se fait assez rapidement et après volatilisation d'une grande partie de l'éther, quelques cristaux se déposent; ceux-ci sont séparés séchés et après trois cristallisations dans l'éther

acétique, on arrive à un point de fusion de 105° . Le deuxième terpène présent est donc le limonène droit.

Après avoir réuni les portions V, VI, VII, et par un nouveau fractionnement on obtient $4^{\text{sr}}, 58$ d'un produit bouillant entre $196-200^{\circ}$; sa densité est de $0,8724$ à 25° , son pouvoir rotatoire $+22^{\circ}32'$; son odeur rappelle légèrement celle de l'essence de coriandre. La totalité est oxydée avec précaution par le mélange chromique et le résultat de l'oxydation est agité avec du bisulfite de soude; il se forme aussitôt une combinaison cristallisée que l'on sépare de l'essence non combinée par l'éther; puis la combinaison bisulfitique est décomposée; la partie mise en liberté donne l'odeur du citral.

Elle est alors mélangée avec son poids d'acide pyruvique et le mélange est dissous dans l'alcool absolu, puis additionné de β -naphthylamine dissoute aussi dans l'alcool absolu. Après trois heures d'ébullition, on laisse refroidir le tout et il se sépare quelques petits cristaux qui sont lavés et dont le point de fusion a été trouvé de $198^{\circ},5$. On a donc bien affaire à du citral et le corps primitif est du linalol droit.

A mon grand regret, je n'ai pas pu poursuivre l'étude des $35^{\text{sr}}, 830$ de résidu provenant de la distillation des 80 gr. de l'essence primitive; par suite de la rupture d'un ballon tout le produit s'est perdu sans que je puisse en recueillir la moindre parcelle. Néanmoins on peut conclure avec certitude pour l'essence de fleurs d'orangers douces à la présence des constituants suivants :

- 1° Camphène droit liquide;
- 2° Limonène droit;
- 3° Linalol droit.

(Travail fait au laboratoire de chimie de la maison Lauthier fils,
de Grasse. Matières premières de parfumerie.)

N° 46. — Propriétés catalytiques des hydrogénases; identification de la « catalase » de M. Lœw et du « philothion » de M. de Rey-Pailhade; par M. M.-Emm. POZZI-ESCOT.

Les diastases en général, donnent, avec la teinture de résine de gayac et l'eau oxygénée, une réaction qui, dans certaines conditions, passe pour caractéristique, c'est la formation de gayaconide bleu, aux dépens de l'acide गयाconique. Si l'on cherche à caractériser le philothion par cette réaction, on obtient un résultat

négalif, et cependant l'eau oxygénée est décomposée, il se produit même un très vif dégagement d'oxygène et la diastase semble se conduire, à première vue, comme le ferait une substance jouissant de propriétés catalytiques.

Il est intéressant de constater que, quoique le philothion décompose l'eau oxygénée, il ne donne pas lieu à la réaction caractéristique, dite du gayac, en présence de cette substance. Il est bon de rappeler que les substances simplement catalytiques donnent, elles, cette réaction ; le bioxyde de manganèse la produit même en l'absence de l'eau oxygénée. On peut expliquer cette anomalie, soit en admettant que l'oxygène naissant est insuffisant pour provoquer cette réaction, et qu'il faut l'intervention d'une action oxydante différente, ou bien admettre que le gayacosonide tend bien à se former, mais qu'il est détruit, réduit immédiatement par la diastase réductrice, ce qui serait une preuve de plus de l'existence de celle-ci. Plusieurs faits nous font admettre comme seule bonne cette dernière explication, en particulier la décomposition du gayacosonide préalablement formé, par l'action du philothion seul.

Nous avons cherché à établir la loi du phénomène de la décomposition de l'eau oxygénée, ce qui nous a conduit, d'une part à suivre la croissance du développement gazeux, en des temps égaux, en présence de quantités croissantes de diastase, et, d'autre part, à mesurer les volumes d'oxygène dégagé en des temps croissants par une même quantité de diastase, et à établir, enfin, l'influence des substances que M. Duclaux appelle des paralyants.

La solution diastasique utilisée est celle que nous avons fait connaître dans de précédentes communications. Nous avons constaté que 10 cc. d'une telle solution agissant sur un excès d'eau oxygénée médicinale à 12 volumes donne, en neuf minutes, 182 cc. d'oxygène mesuré à 15° et ramené à 760.

Nous avons vérifié que le dégagement gazeux, en des temps égaux, suit bien la marche croissante de substance active présente, et que la *vitesse* de la réaction est entièrement et rigoureusement fonction de la quantité de *masse active* présente. Cette première loi a été vérifiée deux fois ; d'abord en considérant les mélanges pendant 30 secondes, et ensuite, après 6 minutes, pendant 1 minute.

Nous avons, en outre, suivi l'allure générale du phénomène, les chiffres ainsi obtenus sont intéressants à considérer ; nous les donnons dans le tableau suivant :

Dégagement d'oxygène pur provoqué par 10 cc. de solution d'hydrogénase, agissant sur un excès d'eau oxygénée :

Temps.	Volumes en cc.	Temps.	Volumes en cc.
0 secondes	0	150 secondes	107
15 —	15	165 —	111
30 —	30	180 —	120
45 —	50	240 —	138
60 —	68	300 —	149
75 —	77	360 —	160
90 —	82	420 —	169
105 —	87	480 —	178
120 —	93	540 —	183,5
135 —	99		

Afin de rendre le dégagement gazeux régulier on a agité le liquide constamment et toujours avant chaque mesure ; il est probable que si on avait pu disposer d'un agitateur mécanique, les quelques irrégularités de production qu'on peut observer dans le tableau, ne se seraient pas produites.

L'allure générale du phénomène en demeure néanmoins intéressante ; on voit que la réaction, très rapide au début, va en se ralentissant graduellement, et l'expérience nous a montré qu'au bout d'un temps variable, la diastase devenait absolument inactive. Dans le tableau suivant, on a traduit le dégagement précédent, en le rapportant à des espaces de temps égaux :

Dans la 1 ^{re} minute, le dégagement a été de.....	68 ^{cc}
— 2 ^e —	25
— 3 ^e —	27
— 4 ^e —	18
— 5 ^e —	11
— 6 ^e —	11
— 7 ^e —	9
— 8 ^e —	9
— 9 ^e —	6,5

On voit que le dégagement qui était de 68 cc. dans la première minute, n'est plus que de 6^{cc},5 dans la neuvième.

Par quel mécanisme le philothion provoque-t-il la décomposition de l'eau oxygénée ? Agit-il comme une substance catalytique, ou bien s'attaque-t-il directement à l'eau oxygénée en mettant en liberté une molécule d'oxygène sur lequel agirait son hydrogène labil, pour donner de l'eau et de l'oxygène, qui prendrait la forme

gazeuse suivant l'équation de Hoppe-Seyler? Il n'est pas facile, actuellement de choisir entre ces deux hypothèses; mais il est fort probable qu'il ne s'agit pas d'une action catalytique, mais bien d'un mécanisme chimique plus ou moins complexe, ainsi qu'il est permis de le supposer d'après l'action des paralysants.

Quelle est, d'autre part, la cause du ralentissement? Quel est l'élément de la réaction qui vient mettre un frein à celle-ci? Il s'agit, sans doute, d'une oxydation de l'hydrogénase.

Il importe de remarquer que la solution d'hydrogénase telle qu'on l'obtient avec la levûre de bière et l'alcool faible, a une réaction acide; son acidité, calculée en acide sulfurique, est de 1^{er},200. Nous avons constaté expérimentalement, qu'au bout de quarante minutes d'action sur l'eau oxygénée son pouvoir catalytique était devenu nul. Nous avons également vérifié l'action de la température, et nous avons constaté que le maximum d'action est situé entre 30 et 40°. C'est cette dernière température que M. de Rey-Pailhade a donnée comme optimum du philothion. Mais nous avons constaté que si, à cette température, le dégagement d'oxygène était plus actif au début, la courbe de décroissance de l'activité avait une allure singulièrement plus active; à 40°, l'action devient entièrement nulle au bout de 10 minutes. Au-delà de 60°, l'action ne dure que quelques minutes, et à partir de 70°, il se forme un coagulum dans la masse, et la diastase perd toute activité.

L'action des substances paralysantes présente un grand intérêt. Dans les essais suivants, on a indiqué le temps nécessaire pour obtenir 40 cc. d'oxygène avec 10 cc. de philothion, 0^{er},5 des différents sels, et un excès d'eau oxygénée.

Essai témoin.....	0 m. 45 s.
Essai avec HgCl ²	temps infini
— AgA ² O ³	temps infini
— LiCl.....	3 m. 15 s.
— MnCl ²	5 m. 3 s.
— CaCl ²	3 m. 25 s.
— NaCl.....	5 m. 8 s.
— KCl.....	3 m. 13 s.
— HK ² PO ⁴	4 m. 54 s.
— KAzO ³	11 m. 20 s.

D'une façon générale ce sont les sels à réaction acide qui sont les paralysants les plus énergiques, puis viennent les nitrates. Le chlorure de mercure et le nitrate d'argent ont une action dépres-

sive excessivement puissante ; c'est ainsi qu'une solution de phlotion donnant dans un essai témoin, 180 cc. d'oxygène en 9 minutes, n'a dégagé que 5 cc. d'oxygène en 4 minutes, temps au bout duquel l'action semblait être nulle, avec le chlorure mercurique, et 3^{cc},5 en 5 minutes, avec l'azotate d'argent.

Le chloroforme a une action paralysante sensible. L'essai suivant en montre l'allure :

Essai témoin..... 180^{cc} d'O en 540 sec.

Essais avec addition de chloroforme en excès :

Temps.	Oxygène en cc.	Temps.	Oxygène en cc.
30 secondes	18	180 secondes	33
60 —	23	240 —	39
120 —	26	300 —	45

Avec le ferrocyanure, on a obtenu :

Temps.	Oxygène en cc.	Temps.	Oxygène en cc.
30 secondes	25	150 secondes	70
60 —	35	180 —	75
90 —	50	210 —	78
120 —	60	240 —	81

Avec le chlorure de calcium :

Temps.	Oxygène en cc.	Temps.	Oxygène en cc.
15 secondes	12	180 secondes	39
30 —	17	240 —	51
45 —	18,5	300 —	58
60 —	20	360 —	62
120 —	22		

Comme nous l'avons montré précédemment, la solution diastatique ayant servi pour ces essais, avait une réaction acide ; on constate, néanmoins qu'une addition, si légère soit-elle, d'un acide minéral ou d'un acide organique fort, l'acide acétique, par exemple, agit comme un paralysant intense ; inversement, de légères traces d'alcali se montrent très actives ; l'essai suivant donne l'allure du phénomène :

Essai témoin, centimètres cubes d'eau dégagé en 1 minute.....	25
— avec 0,1 d'acide acétique.....	12
— avec 0,1 de Na ² CO ³	38

Dans les expériences qui précèdent, il aurait donc été plus rationnel d'opérer avec des solutions neutres ; cependant, la comparabilité demeure, puisque toutes les solutions avaient même acidité initiale.

La propriété de décomposer l'eau oxygénée avec une intensité comparable à celle que nous venons de rencontrer, n'appartient, à notre connaissance, à aucune autre diastase, sauf à une diastase d'un ordre nouveau, que vient de découvrir M. Oscar Lœw, de Tokio (Japon). Il existe cependant, dans le commerce, une diastase spéciale extraite de l'*Aspergellus Orizæ* qui porte le nom de *taka*, et qui manifeste également des propriétés catalytiques vis-à-vis de l'eau oxygénée ; mais le *taka* est un mélange de plusieurs diastases qui n'a pas été caractérisé jusqu'ici, et qui doit, selon toute apparence, contenir une hydrogénase (1).

La diastase que M. Lœw a découverte, qu'il appelle *catalase*, et qu'il caractérise par son action catalytique vis-à-vis de l'eau oxygénée, se rencontre dans un grand nombre d'organes végétaux. Frappé de l'analogie extrême présentée par les actions de la catalase, et celles du philothion sur l'eau oxygénée seule, ou en présence de substances paralysantes, des sels, des acides et des bases, nous avons jugé utile de reprendre l'étude de cette diastase et de la comparer au philothion.

Nous avons préparé une solution de catalase en suivant les prescriptions de M. Oscar Lœw ; on a opéré comme suit : nous nous sommes procuré plusieurs feuilles de tabac séchées à l'air libre, et un certain nombre de « côtes » de tabac, également séchées à la température ordinaire et provenant d'une plantation Belge. Après les avoir finement hachées, 500 gr. furent mis à digérer dans 200 gr. d'eau chloroformée. L'extrait ainsi obtenu, donnait un précipité de diastase, par saturation au sulfate d'ammonium ; nous avons préparé une seconde solution à l'aide de feuilles de *magnolia*.

Avec la solution ainsi obtenue, nous avons fait deux séries d'essais ; pour l'une, on s'est servi de la solution précédente telle quelle ; pour l'autre, on a précipité la diastase avec du sulfate d'ammonium, puis, après l'avoir recueillie et séchée, on la faisait redissoudre dans un excès d'eau ; c'est là le mode opératoire de M. Lœw.

L'expérience nous a montré que cette façon de faire, qui paraît rationnelle, ne présente aucun avantage et entraîne des complica-

(1) Je viens de constater effectivement que le *taka* renferme de l'hydrogénase.

tions inutiles ; dans tout ce qui suivra, nous voudrions parler de la solution directe. Nous avons vérifié que le même mode opératoire est applicable au philothion, mais, quoique, dans ce cas, il aurait pu présenter quelques avantages, nous ne l'avons pas utilisé.

La solution de *catalase* ainsi obtenue, correspondait à la forme β de M. Oscar Lœw ; cependant divers essais nous font pencher à croire que la distinction entre α et β *catalase* n'a aucune valeur scientifique, nous la considérerons comme n'existant pas jusqu'à plus ample informé. Nous rappelons, en effet, qu'il n'y a pas de dissolution de diastases dans les liquides, mais seulement *mise en suspension* ; or on sait, qu'entre l'état de suspension, de dissolution parfaite et d'insolubilité, il y a toute une série d'intermédiaires ; qu'il faut que la force d'adhésion moléculaire du liquide vis-à-vis de la diastase soit supérieure à la force d'adhésion qui soude celle-ci, soit à la cellule génératrice elle-même, soit aux matières insolubles, tissus de toute sorte qui accompagnent celle-ci, et qui peuvent agir comme le fait un tissu vis-à-vis d'une matière colorante.

Dans la mise en solution, pour qu'une diastase entre en dissolution, en émulsion, par l'un des procédés d'exsudation moléculaire que nous venons de voir en œuvre il faut, pour obtenir un résultat positif, que le degré d'adhésion de la diastase, pour le liquide qui lui sert de solvant, soit inférieur, ou au moins égal à la force d'adhésion des substances insolubles en présence vis-à-vis de la diastase. Il y a là tout un mécanisme physique, admirablement mis en évidence par M. Duclaux, et que M. Lœw semble avoir méconnu.

Un essai fut fait avec la solution de *catalase* en vue de déterminer son pouvoir catalytique. A 10 cc. de la solution active, on ajouta un excès d'eau oxygénée et l'oxygène dégagé fut mesuré, comme dans nos essais sur le philothion. On obtint :

Après	1 minute.....	15 ^{cc}
—	2 —	22
—	3 —	26
—	4 —	28,4
—	5 —	30
—	10 —	33,4
—	15 —	35
—	20 —	36,7
—	25 —	38

Les chiffres sont, comme on le voit bien inférieurs à ceux don-

nés par notre solution de philothion ; mais ils sont de même ordre que ceux cités par M. Oscar Lœw.

Un fait intéressant était de savoir si la diastase obtenue par M. Lœw, et que nous avons préparée suivant ses indications, était capable d'hydrogéner le soufre ; une expérience faite dans ce sens nous a donné un résultat positif.

Les paralynants, dont M. Oscar Lœw a fait une étude complète, agissent vis-à-vis de la catalase, absolument comme ils le font avec le philothion. Les nitrates, les sels acides, ont une action paralytante intense, tout comme avec le philothion. Il en est absolument de même des acides et des bases. Il suffit de se rapporter au travail de M. Lœw, dont nous avons publié une traduction, pour voir qu'il y a une analogie parfaite entre la catalase et le philothion dans leur action sur l'eau oxygénée.

Un fait, cependant, restait à éclaircir ; M. Lœw a caractérisé sa diastase comme étant une oxydase ; était-il possible d'obtenir avec le philothion des oxydations, et, dans le cas contraire, le seul cas d'oxydation cité par M. Lœw, était-il acceptable sans contrôle ? A priori, il n'est pas possible de répondre à la première de ces questions par la négative, toute action réductrice étant corrélative d'une oxydation. En outre, on trouve souvent les propriétés catalytiques jointes à des propriétés oxydantes, un exemple connu nous est fourni par le noir de platine qui jouit, si l'on veut, de propriétés réductrices, car il réduit le nitrate d'ammoniaque en ammoniaque, en présence du glucose qui s'oxyde.

Il n'y avait pas lieu de rejeter de prime abord l'idée d'une diastase réductrice pouvant aussi jouer le rôle d'oxydase.

Le philothion et la catalase sont sans action sur la teinture alcoolique de résine de gaïac, mais cela ne suffit pas ; nous avons fait appel à toutes les réactions connues des oxydases, sans aucun résultat ; le réactif de Grüss à la tétraméthylparaphénylènediamine, a échoué ; la réaction aux indophénols s'est également montrée négative ; enfin, la tyrosine n'indique rien. Cela ne veut pas dire du tout qu'une diastase réductrice ne puisse pas donner lieu à des produits d'oxydation : cela a lieu, même, sûrement ; et ces produits d'oxydation dérivent d'une réaction secondaire, mais cela prouve que vis-à-vis ces réactifs, la catalase et le philothion se conduisent identiquement.

M. Oscar Lœw dit avoir obtenu, avec la *catalase*, l'oxydation de l'hydroquinone ; nous devons avouer que nous avons été moins heureux que M. Lœw ; il nous a été impossible, quelque artifice que nous ayons employé, d'arriver à oxyder l'hydroquinone avec

la diastase de M. Lœw, comme aussi avec notre philothion, dont la solution avait, néanmoins, une très grande concentration. Il est à remarquer que M. Lœw reconnaît que cette oxydation sensible avec la catalase d'origine animale, devient imperceptible avec la catalase d'origine végétale. Serait-il intervenu un agent figuré oxydant dans les essais de M. Lœw?

Quoi qu'il en soit, en présence des résultats que nous avons obtenus avec l'une ou l'autre diastase, il nous semble que la catalase est identique au philothion; qu'elle est une hydrogénase; nous montrerons dans un prochain mémoire, qu'il y a lieu d'interpréter dans ce sens, un cas de respiration diastasique, cité par M. Lœw et propre à la catalase.

Si l'on considère maintenant les faits que nous avons obtenus dans le phénomène de décomposition de l'eau oxygénée par le philothion et par la catalase, on demeure frappé de leur grande concordance : ils ne peuvent être le fait de diastases différentes; de même nous avons montré que la température optimum de l'une et de l'autre diastase, était sensiblement identique, et c'est là un critérium de premier ordre; toutes deux donnent de l'hydrogène sulfuré avec le soufre libre; elles se rencontrent dans les mêmes organes, etc.

Il semble donc légitime de conclure que si l'identification de deux diastases n'était pas un problème presque impossible à résoudre, la catalase de M. Lœw est entièrement identique au philothion de M. de Rey-Pailhade.

Ces deux diastases ont une réaction caractéristique: elles réduisent le ferricyanure de potassium additionné de chlorure ferrique.

(Travail fait aux laboratoires de recherches scientifiques et industrielles de M. Georges Jacquemin, à Malzéville.)

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 14 MARS 1902.

Présidence de M. MOISSAN, président.]

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. POZZI-ESCOT, chimiste au laboratoire de Recherches scientifiques et industrielles de M. Georges Jacquemin, à Malzeville;

M. MARTIN, professeur à l'École de médecine et de pharmacie de Grenoble;

M. FABRE (Charles), professeur à la Faculté des sciences, 18, rue Fermat, à Toulouse;

M. RIBAUT, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, 14, rue des Prêtres, à Toulouse;

M. LARROCHE (J.), chimiste, 19, rue du Tour, à Toulouse;

M. BERNARDIN (Albert), pharmacien de 1^{re} classe, 13, rue des Chapeliers, à Toulouse;

M. RABAUT (Pierre-Charles), chimiste, 21, rue Saint-Remesy, à Toulouse;

M. SURRE, directeur du Laboratoire municipal, 23, rue de la Concorde, à Toulouse;

M. HEMMER (Paul), 14, rue de la Pomme, à Toulouse;

M. l'abbé DIONNEAU (René), professeur à l'Institut catholique, 3, rue Rabelais, à Angers;

M. SALLERIN (Charles), chef des travaux pratiques de chimie organique à la Faculté de médecine, rue Jean-Bart, à Lille;

M. DONZÉ (Gaston), préparateur de chimie organique à la Faculté de médecine de Lille.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. CHAVANNES, agrégé, préparateur à l'École normale supérieure, 45, rue d'Ulm, présenté par MM. SIMON et LESPIEAU;

M. MOREAU (Hippolyte), pharmacien de 1^{re} classe, Rond-point de Longchamps, à Paris, présenté par MM. TARDY et OLIVIERO.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. FRÉBAULT (Paul), pharmacien de 1^{re} classe, 16, Grande allée, à Toulouse, présenté par M. Paul SABATIER et J. ALOY;

M. BAUD (Achille), docteur ès sciences à Marseille, présenté par MM. Philippe GUYE et BÉHAL;

M. VINCENT, ingénieur agronome, directeur de la station œnologique de la Haute-Garonne, 17, rue de Rémusat, à Toulouse, présenté par MM. SABATIER et MAILHE;

M. NORTON, the John Crerar library, New York, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL.

M. TÉTRY fait hommage à la Société de sa thèse de docteur ès sciences intitulée :

Dérivés de l'acide o.-benzoylbenzoïque; nouvelles recherches sur l'essence de menthe pouliot.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Les Annales de la brasserie et de la distillerie, de Fernbach;

La Revue médico-pharmaceutique, de Pierre Apéry;

Les Actes de la Société scientifique du Chili.

MM. PIERRON et F. CÔLE ont déposé un pli cacheté à la date du 8 mars 1902.

M. le Président a le plaisir d'annoncer qu'il s'est constitué à Lille une section fille de la Société et que celle-ci a constitué son bureau.

M. TANRET pense que l'extraction des sucres réducteurs (monoses) peut se faire aussi bien au moyen des hydrazones solubles dans l'eau que des hydrazones insolubles ou peu solubles. Il chauffe 20 minutes à 100° en matras scellé la solution sucrée concentrée avec le double de la quantité de phénylhydrazine calculée. On enlève l'excès de celle-ci par plusieurs lavages à la benzine, puis on agite la liqueur avec de l'éther acétique qui se charge de l'hydrazone; on le distille et le résidu est décomposé par de l'aldéhyde benzoïque qui met le sucre en liberté.

Si la solution sucrée contient des hydrazones peu solubles, on les sépare pour les traiter à part. En étudiant ces dernières, M. Tanret a obtenu une hydrazone nouvelle, celle de l'arabinose. Elle est cristallisée et blanche; elle fond à 153° et est très légère-

ment dextrogyre. Son peu de solubilité dans l'eau (dans plus de 85 parties à 15°) pourra servir à la purification de l'arabinose.

En appliquant son procédé à la manne de frêne, M. Tanret en a extrait du lévulose et du glucose qu'il a fait cristalliser. Ces sucres y existent libres et n'y sont pas accompagnés de saccharose.

M. Henri MOISSAN présente, en collaboration avec M. SMILES, des recherches sur un nouvel hydrure de silicium. En traitant du siliciure de magnésium impur par de l'acide chlorhydrique étendu, on obtient un mélange d'hydrogène et d'hydrogène silicié spontanément inflammable au contact de l'air. Si l'on fait passer ce gaz dans un tube en U refroidi par de l'air liquide, on obtient un corps solide blanc qu'il est ensuite facile de fractionner. On recueille à la température ordinaire un gaz et un liquide. Ce liquide bout à +52° et par refroidissement à -200°, il cristallise; son point de fusion est de -138°. Il possède la curieuse propriété de s'enflammer au contact de l'air et sa vapeur rend le gaz hydrogène spontanément inflammable. Il est décomposé par une solution de potasse ou de soude en hydrogène et en silicate alcalin. Son analyse conduit à la formule Si^2H^6 .

M. M. TIFFENEAU expose les résultats obtenus par lui dans l'étude du méthoéthénylphène et des trois méthoéthényltoluènes o. m. et p. dont il avait déjà exposé sommairement quelques propriétés [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 25, p. 276].

Les alcools tertiaires qui conduisent à ces carbures ont été obtenus soit par action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'acétophénone et sur la paracétotoluone ou encore sur les éthers benzoïque et toluylque, soit par action sur l'acétone des dérivés organomagnésiens du bromobenzène et des o. et m.-bromotoluènes.

Tous ces alcools sont distillables, du moins en petite quantité, à la pression ordinaire : (*diméthylphénylcarbinol*, Eb. 200-201°, F. 23°, *diméthyl-p.-tolylcarbinol*, Eb. 219-221°, *diméthyl-m.-tolylcarbinol*, Eb. 214-216) à l'exception du *diméthyl-o.-tolylcarbinol*, f. 41°, qui ne peut être distillé même dans le vide sans perte d' H^2O .

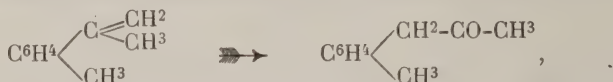
Les carbures obtenus par déshydratation de ces alcools possèdent les constantes suivantes : *méthoéthénylphène*, Eb. 160-162°, $d_0 = 0.9231$, *méthoéthényltoluènes*, ortho, Eb. 173-175°, $d_0 = 0.9076$, méta, Eb. 184-186°, $d_0 = 0.9115$, para, Eb. 183-185°, $d_0 = 0.9122$.

L'hydrogénation de ces carbures par le sodium et l'alcool absolu à l'ébullition fournit facilement et avec des rendements presque quantitatifs les carbures benzéniques correspondants dont on réalise ainsi la synthèse : *Cumène*, Eb. 151-153°; *Paracymène*.

Eb. 174-176°; *Métacymène*, Eb. 174-176°; l'hydrogénation de l'ortho méthoéthényltoluène donne un carbure ne fixant plus le brome, mais sans que le point d'ébullition et la densité soient notablement changés (Eb. 173-175°, $d_0 = 0.893$), alors que les constantes de l'orthocymène qu'on devrait obtenir sont : Eb. 157°, $d_{18} = 0.8582$ (Sprinkmeyer, *D. ch. G.*, t. 34, p. 1950).

L'action de MnO_4K sur les carbures à chaîne méthoéthénylique fournit non pas des glycols, mais $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CO-CH}_3$ et $\text{C}^6\text{H}_4\text{-}\begin{smallmatrix} \text{COCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$.

I et HgO sur les mêmes carbures donnent des iodhydrines que AzO_3Ag transforme en acétone combinables au bisulfite :



montrant ainsi la généralité de la migration moléculaire déjà signalée pour le méthoéthénylphène.

Les carbures à chaîne méthoéthénylique fixent 2Br en donnant



des dibromures liquides. Le $\text{C}^6\text{H}_5\text{-}\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ soumis à l'ébullition avec

H_2O et CO_3Ba fournit en même temps qu'un peu d'acétophénone,



le glycol $\text{C}^6\text{H}_5\text{-}\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, F. 37-38°; ce glycol se transforme en aldé-

hyde hydratopique (semicarbazone, F. 210°) par chauffage avec SO^4H^2 à 25 0/0. — Le même glycol se forme également, soit



dans l'hydratation de la chlorhydrine $\text{C}^6\text{H}_5\text{-}\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ par l'eau bouil-

lante, soit encore et en même temps que d'autres produits par action de IMgCH_3 sur le benzoylcarbinol $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{OH}$.

L'action de ClOH sur le méthoéthénylphène fournit entre autres produits une portion abondante bouillant vers 118-124° sous 16 mm. et possédant la composition d'une chlorhydrine.

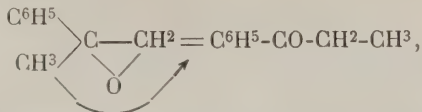
M. Tiffeneau l'a identifiée avec une chlorhydrine synthétique (Eb. 120-122° sous 16 mm.) obtenue par action du $\text{C}^6\text{H}_5\text{-Mg-Br}$ sur



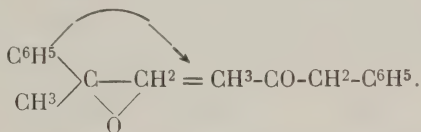
la chloracétone et dont la constitution est $\text{C}^6\text{H}_5\text{-}\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$; par distilla-

tion à la pression ordinaire, une telle chlorhydrine perd H^2O en donnant $\text{C}^6\text{H}^5\text{Cl}$ (Eb. 213-215°) lequel fixe 2Br.

M. Tiffeneau montre ensuite que dans la migration des iodhydrines sous l'influence de AzO^3Ag , ce n'est pas le CH^3 mais bien le C^6H^5 qui émigre. En effet, si c'était une migration du CH^3 on obtiendrait une phényphénone :



tandis que la migration du phényle explique bien la formation d'une phénylacétone :



D'ailleurs la possibilité de la migration d'un C^6H^5 par l'action de AzO^3Ag a été mise en évidence en réalisant la transformation en desoxybenzoïne du phénoéthénylphène ou diphényléthylène (l'alcool correspondant $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{-COH-CH}^3$ fond à 80-81°) :



M. H. LE CHATELIER présente au nom de M. MAYNARD, conducteur des ponts et chaussées à la Rochelle, une étude sur le dosage de la chaux libre dans les ciments. La glycérine sirupeuse se combinerait à la chaux libre sans attaquer les silicates, ni les aluminates. On dose après filtration la chaux dissoute dans la glycérine. Pour rendre l'attaque complète, il faut chauffer pendant 5 jours à 40° et ensuite effectuer la filtration à la température de 60°, qui est nécessaire pour donner à la glycérine une fluidité convenable.

M. BÉHAL présente une note de M. Bodroux : *Sur quelques expériences de cours*; et deux notes de M. Pozzi Escot : *Sur une importante cause d'erreur dans la recherche des diastases* et *Sur les hydrogénases du sang et les propriétés catalytiques de la fibrine*.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 7 MARS 1902.

Présidence de M. JUILLARD, président.

M. MEUNIER communique les résultats de quelques recherches effectuées en vue de la préparation et de l'emploi de l'amalgame de magnésium en chimie organique.

La préparation de cet amalgame doit s'effectuer dans le vase même où il doit réagir et au sein d'une atmosphère d'acide carbonique parfaitement sec; dans ces conditions, la combinaison des deux métaux est facile et se produit presque à la température ordinaire. On doit employer de 5 à 10 gr. de tournure de magnésium non oxydée et 100 gr. de mercure.

1° *Préparation des éthylates de magnésium.* — On sait que le magnésium attaque facilement l'alcool méthylique en se transformant en méthylate, mais son action sur les autres alcools, et en particulier sur l'alcool éthylique, est presque nulle, même à chaud, c'est pourquoi les méthylates de magnésium étaient seuls décrits jusqu'à présent. L'amalgame de magnésium, au contraire, attaque l'alcool absolu, même à froid, en dégageant très régulièrement de l'hydrogène et en fournissant l'éthylate correspondant qui se sépare. Cet éthylate, après lavage à l'éther anhydre et dessiccation rapide répond, à la formule $\text{Mg} \begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$.

Il possède des propriétés identiques à celles des éthylates alcalins.

2° *Emploi de l'amalgame de magnésium comme agent de réduction.* — La réaction de l'amalgame de magnésium sur l'eau est trop violente pour qu'on puisse l'utiliser comme moyen de réduction, mais son action sur l'alcool absolu conduit à de bons résultats, car elle peut être réglée à volonté en additionnant au besoin l'alcool, de benzine anhydre. C'est ainsi que l'on a obtenu avec de bons rendements la réduction de la diméthylcétone, de la benzaldéhyde, etc.

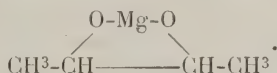
3° *Préparation des carbures saturés.* — La préparation des carbures saturés par réduction des iodures d'alcoyles au moyen de l'amalgame de magnésium en présence d'alcool absolu et de ben-

zine anhydre s'effectue très facilement. On a obtenu par exemple, avec de bons rendements, le pentane secondaire, par réduction de l'iodure d'isoamyle.

4° *Action sur l'aldéhyde éthylique.* — L'aldéhyde éthylique réagit très violemment sur l'amalgame de magnésium, mais la réaction peut être modérée par l'addition de benzine ou d'éther anhydre. On obtient dans ce cas, après filtration, un liquide sirupeux contenant en dissolution une combinaison magnésienne. Ce liquide chauffé dans le vide fournit une gelée, puis une masse résineuse dont on n'a pu jusqu'à présent obtenir des analyses satisfaisantes en raison de la difficulté que l'on a éprouvée à éliminer les dernières portions de dissolvant.

La dissolution benzénique de la combinaison magnésienne additionnée d'alcool aqueux, puis soumise à l'ébullition fournit le β - γ -dioxybutane $\text{CH}^3\text{-CHOH-CHOH-CH}^3$.

Sa composition probable est donc :



M. SEYEWETZ a étudié, en collaboration avec MM. LUMIÈRE, *l'élimination par lavage à l'eau, de l'hyposulfite de soude retenu par les plaques et papiers photographiques.*

Les auteurs ont remarqué que le procédé habituel de lavage des plaques et papiers photographiques est très défectueux, car il consomme une énorme quantité d'eau pour enlever une toute petite quantité d'hyposulfite de soude. Cette consommation semble nécessaire, car on peut constater encore la présence de l'hyposulfite de soude dans les papiers après un lavage très prolongé.

Outre la dépense occasionnée par l'emploi de ce grand volume d'eau, une altération de l'image se produit par suite du contact prolongé du papier avec le liquide.

Si l'on veut éviter ce dernier accident, on est donc exposé à en déterminer un autre beaucoup plus grave, par suite de la présence de petites quantités d'hyposulfite de soude dans le papier.

MM. Lumière et Seyewetz ont recherché si on ne peut obtenir l'élimination de l'hyposulfite de soude par un traitement à l'eau plus rationnel.

Dans ce but, ils ont d'abord examiné les conditions dans lesquelles se produit l'élimination de l'hyposulfite de soude dans les papiers photographiques en faisant varier le volume d'eau employé et la durée du contact.

Ils ont constaté que la quantité d'hyposulfite de soude éliminée est sensiblement la même lorsqu'on fait varier pour un même volume d'eau la durée du contact depuis 5 minutes jusqu'à une 1/2 heure et lorsqu'on produit l'immersion pendant le même temps, dans des volumes d'eau variant de 100 à 500 cc. d'eau* pour une épreuve 13 × 18.

Ils ont donc adopté le temps minimum, soit 5 minutes et le plus petit volume d'eau nécessaire pour bien couvrir une épreuve 13 × 18 soit 100 cc. et ont soumis d'abord une, puis dix épreuves 13 × 18 à une série de lavages identiques, pour voir dans quelles conditions s'éliminerait l'hyposulfite de soude. Les titrages montrent que le premier lavage élimine environ vingt fois plus d'hyposulfite que le deuxième, puis le troisième cinq fois moins que le deuxième, le quatrième deux fois moins que le troisième, etc. Après le huitième lavage on ne trouve sensiblement plus d'hyposulfite éliminé.

Néanmoins si, à ce moment, on presse les épreuves après les avoir bien égoutées, on constate par le nitrate d'argent (formation de sulfure d'argent) qu'elles renferment encore des quantités très notables d'hyposulfite de soude : il semble donc rationnel de presser les épreuves à la suite de chaque lavage. En opérant ainsi, MM. Lumière et Seyewetz ont observé, en effet, qu'on arrivait à une élimination rapide et complète de l'hyposulfite de soude. Ils ont comparé divers modes de pressage et ont constaté que le traitement le plus rapide consistait à exprimer avec la main le liquide retenu par les épreuves en plaçant celles-ci en tas dans une cuvette, puis à les mettre l'une à côté de l'autre entre deux feuilles de buvard et à les essorer par simple pressage à la main ou mieux avec un rouleau.

Néanmoins, en pressant simplement les épreuves mises en tas dans la cuvette après chaque lavage, on obtient déjà d'excellents résultats. On peut ainsi obtenir l'élimination totale de l'hyposulfite de soude après sept lavages successifs pendant 5 minutes chacun en employant 100 cc. d'eau environ pour chaque épreuve 13 × 18. La formation de sulfure d'argent par le nitrate d'argent qui peut déceler d'après les auteurs 1/1000000 d'hyposulfite de soude, n'a plus lieu avec le dernier liquide de pressage.

Pour arriver au même résultat dans le procédé habituel de lavage, il faut consommer environ 100 mètres cubes d'eau. Les auteurs ont reconnu qu'avec les plaques, l'élimination de l'hyposulfite de soude par lavage se produisait dans des conditions notablement différentes de celles observées pour les papiers, car dans

ce cas, le pressage n'est plus nécessaire. Si, en effet, après avoir constaté l'absence d'hyposulfite de soude dans les eaux de lavage on racle la gélatine des plaques et qu'on la presse dans un nouet de toile, on ne peut pas caractériser la présence de l'hyposulfite dans le liquide provenant de ce pressage.

Aussi, dans le cas des plaques, l'élimination de l'hyposulfite de soude par le procédé habituel de lavage est-il considérablement plus rapide qu'avec les papiers.

En soumettant les plaques à cinq lavages successifs d'une durée de 3 à 4 minutes environ chacun avec 200 cc. d'eau par plaque 13×18 , on trouve dans la dernière eau de lavage environ dix fois moins d'hyposulfite qu'avec une même plaque lavée 5 minutes à l'eau courante (robinet débitant 7^{lit},500 à la minute). Dans ce dernier cas, on a pourtant consommé 37 litres d'eau environ au lieu d'un litre employé dans le premier mode de lavage. Dans le procédé habituel de lavage des plaques, on consomme donc inutilement une grande quantité d'eau à cause de la diffusion relativement lente de l'hyposulfite de soude.

Les auteurs ont reconnu que cinq lavages successifs de 3 à 4 minutes chacun (à raison de 200 cc. d'eau par plaque 13×18) étaient suffisants pour éliminer pratiquement l'hyposulfite de soude retenu par les plaques.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 47. — Sur l'aluminate de baryum employé comme désincrustant; par M. G. ARTH.

Ce produit, qui prend place dans l'industrie depuis quelque temps, est obtenu à l'aide du sulfate de baryum naturel et de la bauxite. Avec ces matériaux on prépare une *fritte* qui cède à l'eau chaude une portion soluble contenant de l'alumine et de la baryte, et laisse un résidu insoluble fortement chargé de peroxyde de fer. La solution commerciale récemment obtenue marque 5°B. Elle est livrée surtout aux petits consommateurs, les grands établissements trouvant intérêt à se procurer de la fritte avec laquelle ils préparent eux-mêmes leur dissolution.

Ce désincrustant étant encore assez peu connu, il m'a semblé

intéressant de l'examiner au point de vue chimique, dans l'espoir de tirer de cette étude quelques indications utiles à la pratique. L'aluminate de baryum que j'ai eu à ma disposition m'a été gracieusement envoyé par M. Asselin, l'inventeur du produit, je lui en exprime ici toute ma reconnaissance.

La solution contenait au début : 12^{gr},6 d'alumine et 23^{gr},3 de baryte (BaO) par litre. Ces quantités ne conduisent pas à un rapport moléculaire simple.

Quoique conservé dans un flacon bien bouché, le liquide présentait bientôt un dépôt blanc, assez volumineux, renfermant de l'alumine et de la baryte avec une quantité minime seulement d'acide carbonique. Au bout d'un mois, on trouva par litre, après filtration : 12^{gr},3 d'alumine et 22^{gr},6 de baryte.

Le dépôt blanc continuant à se former, on attendit encore 2 mois avant de filtrer de nouveau. A ce moment, la composition était par litre : 8^{gr},15 d'alumine et 16^{gr},84 de baryte.

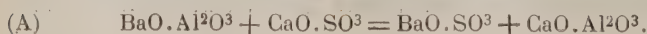
La solution marquait alors sensiblement 4° Baumé et, à partir de ce moment, elle ne fournit plus de dépôt blanc en quantité notable.

De ces observations il résulte, que même à l'abri de l'air, la solution commerciale se décompose partiellement en perdant de son titre ; on a donc intérêt à ne pas dépasser une certaine concentration et à ne pas conserver trop longtemps l'aluminate dissous, même en vases bien fermés. Il est inutile d'ajouter que cette dernière condition est également indispensable, le produit fixant avec la plus grande facilité l'acide carbonique de l'atmosphère et s'appauvrissant aussi de cette manière.

Mode d'action de l'aluminate de baryte.

L'aluminate de baryte est principalement indiqué pour l'épuration des eaux qui renferment du sulfate de calcium, avant leur emploi dans les générateurs à vapeur. On ne connaissait guère jusqu'ici que des sels de sodium (carbonate, tannate, etc.), susceptibles d'être utilisés industriellement dans ce but ; mais ces réactifs présentent le grave inconvénient de laisser dans le liquide une quantité de sulfate de sodium équivalente à celle du sulfate de calcium décomposé, chose qu'il est impossible d'éviter.

Il est généralement admis que l'action de l'aluminate sur le sulfate de calcium s'exerce conformément à l'équation suivante (en prenant une formule simple pour le produit).



les deux composés formés étant supposés également insolubles et se précipitant donc ensemble (1).

Or cette réaction ne rend pas compte d'un fait observé dans la pratique, à savoir qu'il faut notablement moins de baryte que n'en indique l'équation (A) pour épurer une eau donnée (2), c'est-à-dire que la double décomposition ne s'effectuerait pas molécule pour molécule entre la baryte et l'acide sulfurique mis en présence dans les liquides. J'ai donc observé d'un peu plus près ce qui se produit dans l'action de l'aluminate de baryum commercial sur une solution de sulfate de calcium pur. Les expériences que j'ai faites ont montré que les choses ne se passent pas d'une manière aussi simple et que l'épuration n'est pas aussi idéale que le suppose la théorie précédente.

Pour me placer dans des conditions semblables à celles que l'on rencontre souvent dans la pratique, où l'on recommande d'introduire le réactif « en marche dans la chaudière, par les appareils d'alimentation ordinaires » j'amenais à l'ébullition une quantité mesurée d'une solution de sulfate de calcium dont la richesse était connue et j'y versais une quantité également connue d'aluminate de baryum titré. Après environ 20 minutes d'ébullition à l'abri de l'air, on laissait reposer un peu, on décantait le liquide encore chaud pour le filtrer rapidement et l'on recueillait le précipité sur un filtre que l'on essuyait soigneusement entre des doubles de papier buvard. Il est impossible de laver le précipité, nous verrons plus loin pourquoi. (J'ai fait également des expériences à la température ordinaire, sans élever la température à aucun moment; elles ont donné des résultats semblables à ceux des essais chauffés).

En faisant varier les proportions relatives des composés en réaction, j'ai pu observer les faits suivants :

Quelles que soient les proportions de sulfate de calcium et d'aluminate de baryum employées, on trouve toujours, après la réaction, de la *chaux* dans le *précipité* et dans le *liquide* au sein duquel celui-ci s'est formé.

Le précipité n'est jamais composé exclusivement de sulfate de baryum et d'aluminate de calcium comme le veut la théorie (A). Si, après l'avoir essuyé, on le traite par de l'eau, celle-ci prend une réaction alcaline et dissout de la chaux avec un peu d'acide

(1) H. GUTTON, De l'emploi de l'aluminate de baryte comme désincrétant (*Revue industrielle de l'Est* Nancy, 1901, p. 4).

(2) *Ibid.*, p. 6.

sulfurique. Si l'on traite le précipité par de l'acide chlorhydrique dilué, on dissout de la *chaux*, de l'*alumine* et de l'*acide sulfurique*. Le résidu insoluble dans l'acide est formé de sulfate de baryum. Le précipité brut contient donc une substance décomposable par l'eau et soluble dans l'acide chlorhydrique étendu.

Le rapport entre l'acide sulfurique soluble dans l'acide chlorhydrique dilué et celui qui se trouve sous forme de sulfate de baryum, varie avec les conditions dans lesquelles on se place. Toutes choses égales d'ailleurs :

1° On a employé la moitié de la dose de baryte nécessaire pour saturer l'acide sulfurique du sulfate de calcium,

$$\frac{\text{La quantité d'acide sulfurique sol. dans HCl}}{\text{La quantité d'acide sulfurique insol. (BaSO}_4\text{)}} = \frac{1}{3.54}.$$

Le liquide contient encore de l'acide sulfurique et de la *chaux*.

2° On a employé la dose de baryte théoriquement nécessaire pour saturer l'acide sulfurique du sulfate de calcium :

$$\frac{\text{La quantité d'acide sulfurique sol. dans HCl}}{\text{La quantité d'acide sulfurique insol. (BaSO}_4\text{)}} = \frac{1}{26.83}.$$

Le liquide filtré renferme un peu de baryte en excès, de la *chaux* et de l'*alumine* ; (plus d'acide sulfurique.)

3° On a employé un notable excès de baryte, 1 fois 1/2 la dose théorique.

$$\frac{\text{La quantité d'acide sulfurique sol. dans HCl}}{\text{La quantité d'acide sulfurique insol. (BaSO}_4\text{)}} = \frac{1}{56.77}.$$

Le liquide filtré renferme de la *chaux*, un excès de baryte, de l'*alumine*, plus d'acide sulfurique naturellement. Ces rapports sont relatifs à des précipitations faites dans des conditions déterminées, ils sont différents si l'on modifie les dilutions, les proportions des substances réagissantes, etc. Mais en aucun cas, je n'ai pu constater dans le précipité l'absence complète d'acide sulfurique soluble par l'acide chlorhydrique dilué, et toujours il y a de la *chaux* dans le liquide filtré.

Il résulte de là, d'abord, que tout l'aluminate de calcium provenant de la double décomposition ne se précipite pas, comme on le supposait; une partie de ce composé se trouve toujours dans le liquide au sein duquel s'effectue la précipitation.

Une autre portion d'aluminate de calcium se précipite en même temps que le sulfate de baryum formé, en entraînant une certaine quantité de sulfate de calcium. Une partie du sulfate de calcium

disparaît donc de la solution primitive sans être réellement décomposée par l'aluminate de baryum. Et c'est ainsi que l'on peut comprendre comment une quantité donnée d'aluminate de baryum peut provoquer la précipitation d'une quantité de sulfate de calcium supérieure à celle qui correspond à la dose de baryte contenue dans l'aluminate employé.

La réaction simple citée au début en (A) doit donc être envisagée comme une *réaction limite* qui se produirait si l'on pouvait ajouter à du sulfate de calcium dissous une quantité suffisante d'aluminate de baryum pour le décomposer totalement, sans que l'aluminate de calcium formé puisse rencontrer de sulfate de calcium, ce qui est pratiquement impossible. Dans la réalité, il se produit dans chaque cas un état d'équilibre variant avec les conditions dans lesquelles on se trouve, et dont le résultat est de partager l'alumine, la chaux et l'acide sulfurique entre le dépôt et le liquide en proportions essentiellement variables. Le liquide ne sera donc pas absolument exempt de composés solubles.

Il faut aussi conclure de cette observation, qu'il est impossible de calculer exactement d'avance la dose d'aluminate de baryum à ajouter à une eau de composition donnée pour obtenir une épuration convenable; la consommation dépendra nécessairement des conditions dans lesquelles on emploiera le réactif. Par l'analyse ou le degré hydrotimétrique d'une eau, il sera possible de déterminer le maximum de désincrément nécessaire; puis, par des essais successifs, on réduira cette quantité à celle qui donnera des résultats suffisants.

J'ajoute que les liqueurs séparées des précipités se troublent sous l'action de l'acide carbonique et précipitent le carbonate de calcium en solution carbonique.

Il est très probable que cet entraînement de sulfate de calcium par l'aluminate de calcium se produit parce qu'il se forme dans la solution des combinaisons insolubles ou peu solubles de ces deux sels de l'ordre des sulfo-aluminates. En effet, si l'on fait agir sur le sulfate de calcium une quantité d'aluminate de baryum égale à la moitié de celle qui est indiquée par l'équation (A) et avec une concentration convenable, le liquide filtré laisse déposer après 24 heures de fines aiguilles dont la quantité va en augmentant pendant plusieurs jours. De même que les précipités précédemment étudiés, ces aiguilles sont décomposables par l'eau qui devient alcaline et se charge de chaux avec de l'acide sulfurique, et elles se dissolvent facilement dans l'acide chlorhydrique dilué. De plus, ces aiguilles renferment de l'acide sulfurique, de l'alu-

mine et de la chaux; le rapport de ces composés correspond à la formule $3(\text{CaO}.\text{SO}^3)(\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{CaO})$, comme l'a montré l'analyse de deux de ces dépôts (rapports trouvés : Al^2O^3 , 1.00; SO^3 , 2.67; CaO , 5.76); il doit y avoir aussi de l'eau de cristallisation. Ce composé est d'ailleurs connu (1).

En résumé, il est réellement possible de précipiter une quantité donnée de sulfate de calcium avec une dose théoriquement insuffisante d'aluminate de baryum, mais le liquide obtenu après l'opération n'est jamais totalement exempt de composés solubles.

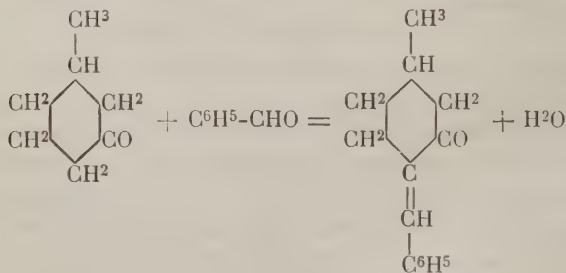
L'aluminate de calcium dissous peut réagir sur l'acide carbonique encore présent dans l'eau et provoquer ainsi le dépôt du carbonate de calcium. Il semble donc avantageux que l'eau à épurer renferme, en même temps que du sulfate de calcium, une certaine quantité de calcaire dissous.

D'autre part, l'addition en bloc de la dose de désincrustant nécessaire pour le travail d'une journée, par exemple dans un réservoir qui ne renferme pas la totalité de l'eau à traiter, mais qui la reçoit en plusieurs fois, ne semble pas avantageuse.

N° 48. — Dérivés de la β -méthylcyclohexanone; par M. L. TÉTRY.

Préparation de la benzylidène- β -méthylcyclohexanone. Produit secondaire nouveau.

Wallach (2), le premier, a condensé la β -méthylcyclohexanone avec l'aldéhyde benzoïque en présence de l'alcoolate de sodium :



(1) Ces expériences peuvent fournir une nouvelle preuve de la facilité avec laquelle se forment ces composés mixtes par l'union directe de sulfate et d'aluminate de calcium, et de leur stabilité dans un milieu liquide convenable. Elles pourraient donc être invoquées en faveur de la théorie de MM. Le Chatelier, Michaëlis, etc., qui attribue un rôle important à ces sels doubles dans la désagrégation des ciments Portland par l'eau de mer, quand ils renferment du sulfate calcique.

(2) WALLACH, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 1596; *Bull. Soc. chim.* (3), 1896, t. 16, p. 1978.

Nous avons répété ses expériences pour nous procurer une certaine quantité de benzylidène-méthylcyclohexanone.

Le produit brut de la condensation est évaporé dans le vide pour se débarrasser de l'alcool et on reprend le résidu par de l'eau. Il se sépare une huile, qu'on lave à l'eau à plusieurs reprises, en la réunissant avec de l'éther. L'éther est ensuite chassé au bain-marie et le résidu rectifié dans le vide. Il passe d'abord un mélange de β -méthylcyclohexanone et d'aldéhyde benzoïque qui, après dessiccation, peut être employé pour une nouvelle condensation. La portion bouillant de 150 à 230° sous 20 mm. est très riche en benzylidène-méthylcyclohexanone ; il reste un résidu bouillant vers 300° dans le vide et d'où il est facile d'extraire la dibenzylidène-méthylcyclohexanone.

La portion 150-230°, qui forme une masse cristalline jaune, est reprise par l'éther de pétrole (40-60°) bouillant. La benzylidène-méthylcyclohexanone se dissout et cristallise par refroidissement en magnifiques aiguilles d'un jaune clair, fondant à 60°.

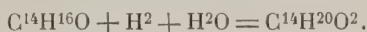
Le pétrole a laissé un résidu blanc, que l'on a essoré, lavé à l'éther de pétrole et dissous ensuite dans de l'éther ordinaire, d'où il cristallise en longues aiguilles incolores, fondant à 152-153°. Ce produit, qui ne semble pas avoir été vu par M. Wallach, n'est pas le dérivé dibenzylidénique qui est jaune et fond à 126-127°.

Il est très soluble dans l'alcool, assez dans l'éther et très peu dans l'éther de pétrole.

Sa composition répond à la formule $C^{14}H^{20}O^2$.

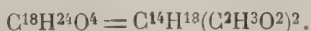
Analyses. — Calculé pour $C^{14}H^{20}O^2$: C, 76.36 ; H, 9.09 — trouvé : C, 76.35 et 76.23 ; H, 9.26 et 9.13.

On voit qu'il diffère de la benzylidène-méthylcyclohexanone par H^4O , il a pris naissance suivant l'équation :



La formation d'un produit d'hydrogénation dans ces conditions était assez inattendue.

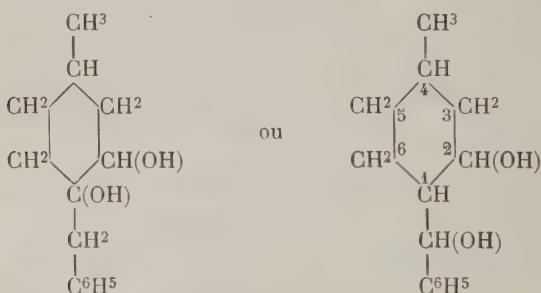
L'action de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium sur cette substance a permis d'avoir quelques lueurs sur sa constitution. Le produit de la réaction est additionné d'eau, lavé au carbonate de soude et enfin à l'eau. On chasse l'éther par distillation au bain-marie et il reste une huile à laquelle on ajoute de l'éther de pétrole. Par refroidissement il se dépose des aiguilles incolores, fondant à 69-70°, très solubles dans l'éther et l'éther de pétrole. L'analyse de ce composé conduit à la formule :



Analyse. — Calculé pour $C^{18}H^{24}O^4$: C, 71.05 ; H, 7.89 — trouvé : C, 70.77 ; H, 8.05.

Ce nouveau composé constitue l'éther diacétique d'un glycol, car si on le traite par la potasse alcoolique, on régénère le composé primitif, fondant à 152-153°, en même temps qu'il se forme de l'acétate de potassium. Le nouveau corps est donc un glycol très stable, puisqu'on peut le distiller, donnant facilement un diacétate. Cette stabilité laisse à penser que les deux oxhydriles se trouvent en positions α ou β .

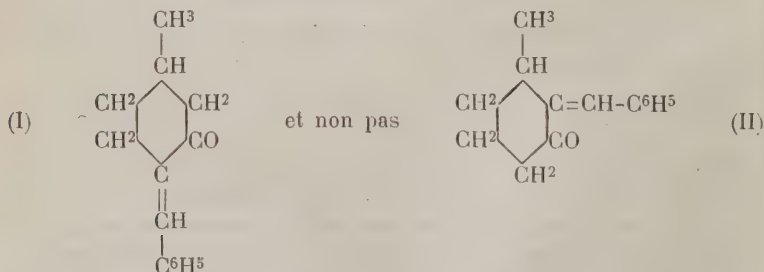
La benzylidène-méthylcyclohexanone ne peut donner un glycol que par fixation d'une molécule d'eau sur la double liaison et d'une molécule d'hydrogène sur le carbonyle. Le nouveau corps semble donc avoir l'une des deux constitutions :



La seconde formule qui semble la plus vraisemblable en fait le *1-oxylbenzyl-4-méthylcyclohexanol 2*.

Oxydation de la benzylidène-méthylcyclohexanone.

Nous venons d'admettre que la benzylidène-méthylcyclohexanone possédait la constitution :



Nous n'en avons trouvé que des preuves indirectes et nous avons cherché à le démontrer directement en étudiant les produits de son oxydation.

Pour cela 10 gr. de benzylidène-méthylcyclohexanone sont traités par 22^{gr},5 de permanganate de potasse, 50 gr. de potasse ordinaire et 900 gr. d'eau, à la machine à agiter, jusqu'à complète décoloration. On filtre ensuite la solution pour en séparer le bioxyde de manganèse formé et on la neutralise exactement avec de l'acide sulfurique étendu. On chasse l'eau par évaporation au bain-marie et le résidu est repris par de l'alcool. Il se précipite du sulfate de potasse, qu'on sépare par filtration et qu'on lave sur filtre avec de l'alcool. La solution hydroalcoolique est alors distillée dans le vide; il reste une masse cristalline que l'on reprend par de l'alcool absolu. On filtre à nouveau pour enlever tout le sulfate de potasse, on chasse l'alcool dans le vide et on reprend par l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique. Il se forme une couche huileuse, qu'on rassemble avec de l'éther et lave plusieurs fois à l'eau distillée.

L'éther étant chassé, il reste une huile qu'on fait bouillir avec un excès d'aniline et d'où on retire un produit blanc fondant vers 193°, ce qui correspond au point de fusion de la dianilide de l'acide β -méthyladipique qui fond à 198-199°.

De la solution aqueuse nous avons retiré un corps fondant 118°, qui est de l'acide benzoïque.

De cette expérience, nous pouvons conclure que l'oxydation de la benzylidène-méthylcyclohexanone par le permanganate de potassium, donne exclusivement des acides benzoïque et β -méthyladipique, ce qui établit la formule que nous avons admise.

*Réduction de la benzylidène-méthylcyclohexanone.
Benzylméthylcyclohexanone.*

Nous avons réalisé cette réduction au moyen d'amalgame de sodium.

Pour cela, on dissout 10 gr. de benzylidène-méthylcyclohexanone dans 100 gr. d'alcool ordinaire, on y ajoute environ 200 gr. d'amalgame de sodium à 2 0/0 et on fait bouillir le tout pendant 5 heures au réfrigérant ascendant.

La solution, primitivement d'un jaune clair, se décolore peu à peu. On décante ensuite la solution alcoolique dans une capsule et on évapore l'alcool au bain-marie, après avoir ajouté un peu d'acide chlorhydrique étendu, qui a pour but de décomposer l'éthylate de sodium. Ceci fait, il reste une huile, qu'on reprend par l'éther. On lave la solution étherée plusieurs fois avec de l'eau et on chasse l'éther par distillation au bain-marie; l'huile restante est soumise à la rectification dans le vide. Il passe à 164° sous 11 mm. une

huile mobile, incolore de densité $D_0^4 = 1,0224$ à 4° , dont l'analyse conduit à la formule brute $C^{14}H^{18}O$.

Analyse. — Calculé pour $C^{14}H^{18}O$; C, 83.16 ; H, 8.91 — trouvé : C, 83.15 ; H, 9.21.

Nous avons également déterminé le poids moléculaire de ce dérivé, en employant comme dissolvant la benzine et nous avons trouvé 173 et 187 au lieu de 202 qu'indique la théorie.

La benzylidène-méthylcyclohexanone a donc fixé H^2 ; on pouvait croire que ces deux atomes se seraient fixés sur le carbonyle pour donner un alcool secondaire ; il n'en est rien. Ils ont servi à faire disparaître la double liaison et ce qui le démontre c'est que le nouveau produit est encore une cétone, comme le prouve la préparation de son oxime.

Pour préparer cette oxime, nous avons suivi la méthode déjà indiquée pour l'oximation de la pulégone. Mais au lieu de rectifier dans le vide, on concentre la solution éthérée et il se dépose des cristaux que l'on purifie en les dissolvant dans de l'alcool aqueux, et enfin dans de l'alcool absolu auquel on ajoute un peu de benzine. De cette dernière solution, l'oxime se dépose en longues aiguilles fines, à aspect soyeux et qui fondent à 143° . Ce corps est très soluble dans l'éther ordinaire, la benzine, l'alcool, et moins dans l'éther de pétrole.

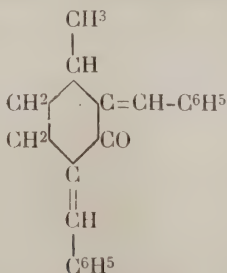
Analyses. — Calculé pour $C^{14}H^{19}AzO$: C, 77.41 ; H, 8.75 ; Az, 6.45 — trouvé : C, 77.45 ; H, 8.84 ; Az, 6.36.

La formation d'une cétone saturée par réduction d'une cétone $\alpha\beta$ non saturée est en parfait accord avec les faits observés par M. J. Thiele (1) et les explications qu'il en a données.

Réduction de la dibenzylidène- β -méthylcyclohexanone.

Dibenzylméthylcyclohexanone.

Il était intéressant de réduire aussi le dérivé dibenzylidénique dont la constitution suivante ne fait aucun doute :



(1) J. THIELE, *Liebig's Ann.*, 1899, t. 306, p. 87; *Bull. Soc. chim.* (3), 1899, t. 22, p. 849.

Son mode de réduction est le même que le précédent. On fait bouillir au réfrigérant ascendant, pendant 5-6 heures, 10 gr. de dibenzylidène-méthylcyclohexanone dissous dans 100 gr. d'alcool, auxquels on a ajouté 400 gr. d'amalgame de sodium à 2 0/0 et on termine l'opération comme pour la benzylméthylcyclohexanone. L'huile que l'on obtient est distillée dans le vide. Celle-ci passe à 243° sous 15 mm.; elle est incolore et s'épaissit par refroidissement. On la dissout alors dans très peu d'alcool et on voit bientôt se déposer des cristaux incolores, qu'on essore et purifie en les faisant cristalliser dans de l'alcool méthylique. La dibenzylméthylcyclohexanone se présente sous forme d'aiguilles incolores, qui fondent à 100° et sont solubles dans l'éther et l'alcool.

Analyses. — Calculé pour $C^{21}H^{24}O$: C, 86.30 ; H, 8.21 — trouvé : C, 85.86 et 85.81 ; H, 8.18 et 8.41.

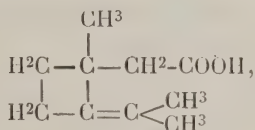
Il y a donc eu fixation de 4 atomes d'hydrogène. Il est à remarquer que la benzylidène-méthylcyclohexanone qui contient une double liaison est d'un jaune clair, tandis que la dibenzylidène-méthylcyclohexanone est d'un jaune vif; les deux produits de réduction qui ne contiennent plus de double liaison, sont au contraire incolores.

La dibenzylidène-méthylcyclohexanone ne se combine pas avec l'hydroxylamine, son produit d'hydrogénation non plus.

(Institut chimique de Nancy, laboratoire de M. Bouveault.)

N° 49. — Sur l'acide pulégénique ; par MM. L. BOUVEAULT et L. TÉTRY.

L'acide pulégénique a été découvert par M. Wallach (1), qui l'a obtenu en faisant réagir l'alcoolate de soude sur le bibromure de pulégone. L'acide ainsi obtenu est une huile incolore, bouillant à 150-155° sous 13 mm. et possédant tous les caractères d'un corps non saturé. Son analyse conduit à la formule brute $C^{10}H^{16}O^2$ et M. Wallach propose de lui attribuer la constitution suivante :



(1) WALLACH, *Liebigs Ann.*, 1896, t. 289, p. 337; *Bull. Soc. chim.* (3), 1897, t. 18, p. 800.

qui est celle d'un composé possédant une chaîne fermée à 4 atomes de carbone.

Pour nous procurer cet acide nous avons répété les expériences de M. Wallach et nous nous sommes placés, autant que possible, dans les conditions indiquées par lui. Nous avons constaté, comme ce savant, qu'il faut avoir soin de distiller l'acide pulégénique aussitôt après l'avoir mis en liberté, sous peine d'avoir des pertes considérables, par polymérisation. Mais nous avons remarqué qu'à côté de l'acide pulégénique, il se forme dans cette réaction d'autres produits intéressants dont ne parle pas M. Wallach.

Lactone solide isomère de l'acide pulégénique.

La distillation dans le vide de l'acide pulégénique brut donne outre l'acide attendu, qui bout à 150-155° sous 15 mm., un produit bouillant plus bas et qu'on parvient à en séparer à la suite de deux ou trois distillations. Il bout alors à 128-130° sous 15 mm. et cristallise aussitôt dans le récipient. Après une cristallisation dans l'éther de pétrole léger, où ce corps est très soluble, il se présente sous forme de petits prismes transparents, fondant à 79-80°.

Ce produit, insoluble dans l'eau, très soluble au contraire dans les dissolvants organiques, est isomérique avec l'acide pulégénique.

Analyse. — Calculé pour $C^{10}H^{16}O^2$: C, 71.42 ; H, 9.52 — trouvé : C, 70.59 ; H, 9.72.

C'est une lactone, insoluble dans le carbonate de sodium, très facilement soluble au contraire dans les alcalis, d'où les acides la reprécipitent aussitôt. Mais ce produit n'est pas abondant ; la pulégone en fournit à peine 1 0/0 de son poids, aussi nous n'avions pas pu en faire une étude plus approfondie.

M. Wallach (1) a obtenu également une lactone, mais par isomérisation de l'acide pulégénique ; nous montrerons plus loin que cette lactone est tout à fait différente de celle que nous venons de décrire.

Produits neutres accessoires de la préparation de l'acide pulégénique.

On retire l'acide pulégénique et la lactone que nous venons de décrire de la partie soluble dans la soude, mais il reste au moins

(1) O. WALLACH, *Liebig's Ann.*, 1898, t. 300, p. 259; *Bull. Soc. chim.*, 1898, t. 20, p. 672.

moitié du produit à l'état huileux et insoluble dans l'alcali. Cette huile a été rectifiée dans le vide et la portion 100-120°, considérée comme pulégone a été employée à une nouvelle préparation d'acide pulégénique.

Le rendement est beaucoup plus faible qu'avec le produit vierge.

Si on a employé pour la préparation de l'acide pulégénique de l'essence de pouliot bouillant à 100-105° sous 10 mm. on trouve dans cette huile résiduelle une notable quantité de menthol que nous avons extrait par le procédé indiqué dans un mémoire précédent (*Bull.*, t. 21, p. 186).

Si on emploie de la pulégone régénérée du bisulfite suivant le procédé indiqué par MM. Baeyer et Henrich, on obtient un résidu huileux plus faible. Au lieu d'enlever toute la pulégone par un nouveau traitement, nous avons préféré nous en débarrasser en la transformant en oxime et pour cela nous avons chauffé le produit avec un mélange de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'oxyde de zinc en solution alcoolique. Après avoir traité le produit, comme nous l'avons déjà indiqué, nous l'avons soumis à la distillation fractionnée dans le vide, en réunissant surtout les premières portions. Après deux distillations, nous avons obtenu 2 portions : 115-120° et 120-125° sous 21 mm. et l'oxime liquide de la pulégone.

On s'est ainsi débarrassé des corps cétoniques et l'huile restante ne peut être qu'un composé à fonction alcool ou éther-oxyde.

Nous avons analysé la portion 115-120°, elle répond bien à la formule brute $C^{10}H^{16}O^2$, mais on voit qu'elle n'est pas pure.

Analyse. — Calculé pour $C^{10}H^{16}O^2$: C, 71.42 ; H, 9.52 — trouvé : C, 69.99 et 69.98 ; H, 9.84 et 9.75.

Afin de purifier ce produit et de le débarrasser des produits alcooliques qu'il peut contenir, nous avons traité les 2 portions 115-120° et 120-125° sous 21 mm. par le chlorure de benzoyle en présence de diéthylaniline.

3 grammes de l'huile sont ajoutés par petites portions à 6 grammes de chlorure de benzoyle, additionnés au préalable de 6 grammes de diéthylaniline, celle-ci ayant pour but d'enlever l'acide chlorhydrique qui se dégage. On chauffe ensuite pendant 20 minutes au bain-marie et on laisse reposer pendant une demi-heure. Le produit de la réaction est repris par de l'eau chlorhydrique puis par de l'éther. On lave la solution étherée au carbonate de soude, plusieurs fois à la soude étendue et à l'eau. L'éther

est chassé et l'huile restante soumise à la rectification dans le vide. On obtient ainsi une huile incolore, mobile, qui fixe le brome et qui bout à 113° sous 21 mm.

Analyse. — Calculé pour $C^{10}H^{16}O^2$: C, 71.42 ; H, 9.52 — trouvé C, 71.56 ; H, 9.62.

Ce nouvel isomère de l'acide pulégénique fixe le brome et ne possède aucun oxhydre ni aucun carbonyle ; il semble donc qu'il possède deux fois la fonction d'éther-oxyde. Ce produit est trop peu abondant pour que nous puissions en faire une étude plus détaillée.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE PULÉGÉNIQUE.

Anilide pulégénique.

M. Wallach (1) a caractérisé l'acide pulégénique au moyen de son amide, qui cristallise et fond à 121-122°. Le mode de préparation de ce produit étant incommode et nécessitant l'emploi de tubes scellés, nous avons songé à préparer d'autres dérivés ; nous nous sommes adressés à l'anilide.

Celui-ci s'obtient facilement en chauffant à 190-200° 10 grammes d'acide pulégénique avec 15-20 grammes d'aniline pendant quelques heures. Ceci fait, on laisse refroidir et on reprend le produit de la réaction par de l'eau chlorhydrique et ensuite par de l'éther. La solution étherée est lavée plusieurs fois avec de l'acide chlorhydrique étendu, au carbonate de soude, à la soude à 10 0/0 et à l'eau. On chasse l'éther au bain-marie et l'anilide est rectifiée dans le vide.

Nous avons obtenu une huile incolore, très visqueuse, bouillant vers 200° sous 10 mm. et à laquelle nous avons ajouté un peu d'éther de pétrole.

Au bout de peu de temps, il s'est déposé une masse cristalline, qu'on a essorée, lavée à l'éther de pétrole léger et qu'on dissout ensuite dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. De cette dernière solution l'anilide se dépose sous forme d'aiguilles incolores, fondant à 123°. Elle est très soluble dans l'alcool, l'éther ordinaire, moins dans l'éther absolu et très peu dans le pétrole léger. Cette anilide est très stable, la potasse alcoolique ne l'attaque qu'au-dessus de 180° en tube scellé.

Analyse. — Calculé pour $C^{16}H^{21}AzO$: C, 79.01 ; H, 8.64 ; Az, 5.76 — trouvé : C, 78.65 et 78.62 ; H, 8.82 et 8.64 ; Az, 5.75.

(1) O. WALLACH, *Liebig's Ann.*, 1896, t. 289, p. 349.

REMARQUE. — Le premier essai de cette préparation ne nous a donné qu'un très mauvais rendement. Sur 10 grammes d'acide employés, l'opération ne nous avait fourni que quelques grammes d'anilide, une notable quantité de substance s'étant échappée sous forme d'un composé assez volatil. Nous avons alors opéré dans un appareil formé de deux ballons à tubulure latérale dont l'un était refroidi par un courant d'eau. Nous avons pu ainsi nous rendre compte qu'en chauffant à 200-210° il distillait une huile, que nous avons recueillie par agitation avec l'éther. La solution éthérée a été lavée à l'eau chlorhydrique pour enlever l'aniline entraînée, puis au carbonate de soude, à la soude à 10 0/0 et à l'eau. Après avoir chassé l'éther au bain-marie, il est resté une huile qu'on a soumise à la rectification dans le vide. Celle-ci passe incolore, entièrement à 39-41° sous 16 mm. Nous l'avons redistillée sur du sodium à la pression ordinaire où elle bout à 136-138°.

C'est un hydrocarbure C^9H^{16} , évidemment identique à celui qui a été obtenu par M. Wallach dans la décomposition pyrogénée de l'acide pulégénique.

L'ébullition avec l'aniline constitue un bon procédé de préparation de cet hydrocarbure sur lequel nous reviendrons plus loin. Enfin, l'expérience nous a fait voir que les rendements en anilide étaient satisfaisants, à la seule condition de ne pas dépasser la température de 200° pendant 1-2 heures environ.

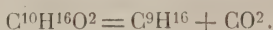
Para-toluide pulégénique $C^{17}H^{23}AzO$.

Elle s'obtient en opérant comme pour l'anilide pulégénique, sans dépasser la température de 200°. Si l'on chauffe plus fort vers 210-215°, on remarque aussi la formation de l'hydrocarbure C^9H^{16} .

A la rectification dans le vide on recueille d'abord une première portion jusqu'à 120° sous 10 mm. constituée par de la para-toluidine, puis une deuxième de 120-170° sous la même pression, formée en majeure partie par de l'acide pulégénique non transformé, et enfin une dernière passant au-dessus de 200°. Celle-ci, huile incolore et très visqueuse, est additionnée d'éther de pétrole et, au bout de peu de temps, se prend en une masse cristalline. On l'essore, lave les cristaux à l'éther de pétrole léger et on les redissout dans un mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole (40-60°). De cette solution, il se dépose des aiguilles fines, incolores, fondant à 143°, qui sont très solubles dans l'éther ordinaire, mais peu dans l'éther de pétrole.

Analyse.—Calculé pour $C^{17}H^{23}AzO$: C, 79.37 ; H, 8.94 ; Az, 5.44 — trouvé : C, 79.1 ; H, 8.98 ; Az, 5.77.

L'hydrocarbure C^9H^{16} est formé à partir de l'acide pulégénique suivant l'équation :



c'est-à-dire que le carboxyle de l'acide est remplacé dans l'hydrocarbure par un atome d'hydrogène. Il en résulte que la connaissance de la constitution de cet hydrocarbure serait très précieuse pour arriver à celle encore inconnue de l'acide pulégénique. Nous avons tenté de déterminer cette constitution en oxydant 10 grammes de l'hydrocarbure au moyen du permanganate de potasse en solution alcaline. Cette recherche n'a pas eu de résultats, parce qu'une petite quantité de l'hydrocarbure seule a réagi, le reste ayant été oxydé complètement.

Lactonisation de l'acide pulégénique.

Nous avons vu plus haut que dans la préparation de l'acide pulégénique on obtient une lactone solide, fondant à 79-80° ; il était tout indiqué de se demander si elle provenait de l'isomérisation de notre acide.

Pour cela nous l'avons soumis à l'ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré et nous avons en effet provoqué une lactonisation, mais on obtient un produit qui contient du chlore. On évite cet inconvénient en employant comme agent isomérisant de l'acide sulfurique à 20 0/0.

On fait bouillir pendant quelques heures 15 grammes d'acide pulégénique avec 100 grammes d'acide sulfurique à 20 0/0. Lorsque le produit de la réaction est refroidi, on l'agite plusieurs fois à l'éther. On lave ce dernier au carbonate de soude pour enlever l'acide pulégénique non transformé et ensuite à l'eau. L'éther est chassé au bain-marie et le résidu rectifié dans le vide. On obtient d'abord une faible portion passant jusqu'à 120° sous 15 mm., puis une deuxième de 120 à 135° sous la même pression, formant la partie principale de la réaction et un très faible résidu passant au-dessus de cette température. Après 2 rectifications, la portion 120-135° fournit une huile incolore, bouillant à 128° sous 15 mm. et qui cristallise lorsqu'on la soumet au froid. La lactone pure fond à 19° et elle a ceci de très curieux qu'elle n'est que très lentement soluble dans la potasse, même bouillante d'où les acides la précipitent ; elle est naturellement insoluble dans le carbonate de soude. En neutralisant la solution de carbonate de sodium, qui a servi au lavage de l'éther, on en retire de l'acide pulégénique qui,

traité à nouveau par de l'acide sulfurique à 20 0/0, redonne cette lactone. Comme on le voit, cette lactone $C^{10}H^{16}O^2$, isomère de l'acide pulégénique, ainsi que le montre sa combustion, est tout à fait différente de celle obtenue dans la distillation de l'acide pulégénique brut et qui fond à $79-80^\circ$; mais elle est identique à la lactone, décrite par Wallach, qu'il a obtenue indirectement et comme produit secondaire.

Analyse. — Calculé pour $C^{10}H^{16}O^2$: C, 71.42; H, 9.52 — trouvé: C, 71.31; H, 9.55.

Identification de la lactone fondant à 19° avec celle de Wallach.

M. Wallach (1), en voulant préparer le pulégénate de méthyle par l'action du méthylate de sodium, sur l'hydrochloropulégénate de méthyle, a obtenu d'une part ledit éther et d'autre part une lactone, bouillant à $125-127^\circ$ sous 15 mm., isomère de l'acide pulégénique. Nous trouvant en possession de deux lactones différentes, isomères toutes deux de l'acide pulégénique, fondant respectivement à 19° et 80° , nous avons eu l'idée d'identifier la lactone de Wallach avec l'une des nôtres.

Aussi avons-nous répété ses expériences en nous plaçant, autant que possible dans les mêmes conditions que ce savant. La partie soluble dans la soude, rectifiée dans le vide, nous a fourni une huile incolore, bouillant à 127° sous 15 mm., qui refroidie fortement a laissé déposer des cristaux fondant vers 15° , ce que n'indique pas M. Wallach. Vu la faible quantité de produit que nous possédions, nous n'avons pu pousser la purification plus loin, mais ceci suffit pour montrer que la lactone de Wallach cristallise et qu'elle est identique à celle fondant à 19° , obtenue par l'action des acides minéraux sur l'acide pulégénique. Dans l'expérience de Wallach, la lactonisation a été produite par une isomérisation due à la fixation d'acide chlorhydrique, suivie du départ de cet hydracide; dans la nôtre, c'est l'eau qui a joué le rôle de l'acide.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 50. — Action des éthers maloniques sur les chlorures diazoïques et tétrazoïques; par M. FAVREL.

Les premières recherches sur l'action des chlorures diazoïques sur les éthers maloniques sont dues à Richard Meyer (2). En fai-

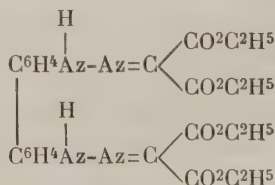
(1) WALLACH, *Liebig's Ann.*, 1898, t. 300, p. 260; *Bull. Soc. chim.*, 1898, t. 20, p. 672.

(2) Richard MEYER, *D. ch. G.*, 1891, t. 24, p. 1241.

sant réagir le chlorure de diazobenzène sur le malonate d'éthyle en solution neutre ou alcaline, l'auteur obtint une combinaison à laquelle il donna le nom de benzène-azomalonate d'éthyle, et qui saponifiée par les alcalis, lui fournit l'acide benzène-azomalonique fondant à 164°. Ce corps a le même point de fusion que celui décrit par Fischer (1), résultant de l'action de la phénylhydrazine sur l'acide mésoxalique, et constitue par suite le phénylhydrazone mésoxalique. Plus tard, von Pechmann (2) reprit cette étude et fit voir, qu'en chauffant l'acide benzène-azomalonique avec de l'anhydride acétique, on obtient un dérivé acétylé ce qui, d'après lui, ne peut s'expliquer que si le corps de Richard Meyer est une hydrazone. Il montra de plus que l'action du malonate d'éthyle sur le chlorure de diazobenzène donne naissance à une série de composés, auxquels il donna le nom de dérivés formazyliques et qui se produisent en particulier quand on effectue la réaction en solution fortement alcaline.

Enfin, Edgard Wedekind (3), dans une série de recherches sur les dérivés cycloformazyliques, fut amené à faire réagir le chlorure de tétrazodiphényle sur l'acide malonique, mais n'obtint de cette façon qu'une poudre rouge, impossible à purifier, et qu'il crut cependant être l'hydrure de cyclodiphénylformazyle. La facilité avec laquelle les éthers cyanacétiques réagissent sur les chlorures tétrazoïques, m'a engagé à essayer des réactions du même genre avec les éthers maloniques.

Diphényldihydrazone-malonate d'éthyle
(Diphényldihydrazone-2-propane-dioate d'éthyle-1.3)



En essayant de faire réagir la malonate d'éthyle sur le chlorure de tétrazodiphényle en solution alcaline, je n'ai obtenu qu'un produit instable et dégageant de l'azote quand on essaye de le dissoudre à chaud dans les dissolvants usuels. L'impossibilité de purifier ce corps m'a obligé à en abandonner l'étude.

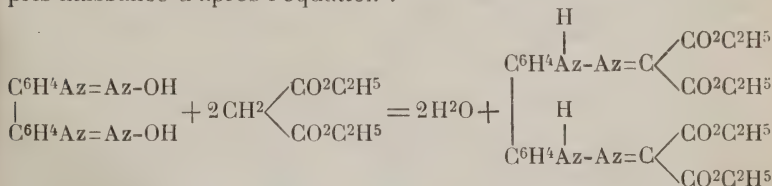
(1) FISCHER, *D. ch. G.*, 1884, t. **17**, p. 571.

(2) VON PECHMANN, *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 3175.

(3) Edgard WEDEKING, *Ann. Ch.*, 1898, t. **295**, p. 324.

On arrive à des résultats tout différents, si on effectue la réaction en solution acétique. 9^{gr},40 de benzidine sont dissous dans un mélange de 50 cc. d'acide chlorhydrique et 500 cc. d'eau. Le mélange, additionné de glace et peu à peu de 100 cc. de nitrite de soude normal, fournit du chlorure de tétrazodiphényle qui est amené en solution acétique, en y versant 100 gr. d'acétate de soude dissous dans 250 cc. d'eau. Si l'on verse alors 16 gr. de malonate d'éthyle dans la solution du chlorure tétrazoïque, on voit bientôt apparaître après agitation du mélange pendant quelques instants, un volumineux précipité jaune clair. Ce dernier, lavé et séché à l'étuve, se dissout légèrement dans l'alcool, la benzine et beaucoup mieux dans le toluène, le xylène, la nitrobenzine, l'aniline.

Des solutions chaudes dans le toluène il se sépare par refroidissement un précipité cristallin impur. En le soumettant à une nouvelle cristallisation dans le même dissolvant, on obtient des petites lamelles jaunes brillantes, fondant à 178-180° et ayant la composition du diphényldihydrazone-malonate d'éthyle, qui aurait pris naissance d'après l'équation :



Ce corps ne se dissout pas comme les dihydrazones des éthers cyanacétiques dans les solutions alcalines aqueuses ou alcooliques.

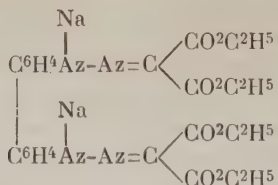
Bien qu'il ne soit pas possible ici d'obtenir des isomères stéréochimiques, en raison de la symétrie des groupes reliés à l'azote, j'ai cependant essayé l'action des agents d'isomérisation habituels : anhydride acétique, chlorure d'acétyle, chlorure de benzoyle, xylène, etc.

Le résultat a été constamment négatif et montre que s'il existe deux formes de ce corps l'une azoïque, l'autre hydrazone, il est impossible de passer de l'une à l'autre, par l'action de ces réactifs.

On arrive encore au même résultat, en faisant agir le gaz carbonique ou les acides minéraux dilués sur le dérivé sodé, en suspension dans l'eau.

Analyse. — Trouvé : C, 59.23 et 59.47; H, 5.99 et 5.86; Az, 10.68 et 10.88 — calculé pour $\text{C}^{26}\text{H}^{30}\text{Az}^4\text{O}^8$: C, 59.31; H, 5.70; Az, 10.64 (poids moléculaire trouvé, 542; calculé, 526).

Diphényldihydrazone-sodé-malonate d'éthyle
(Diphényldihydrazone-sodé-2-propane-dioate d'éthyle-1.3)



Bien que le diphényldihydrazone-malonate d'éthyle soit insoluble dans les solutions alcalines aqueuses ou alcooliques, il est cependant possible d'obtenir un dérivé disodé de ce corps. On y arrive facilement, en dissolvant 0^{gr},92 de sodium dans 150 cc. d'alcool absolu et en versant dans l'alcoolate de sodium, ainsi formé, 7^{gr},32 de diphényldihydrazone-malonate d'éthyle réduit en poudre fine. Après agitation, on obtient une poudre rouge jaunâtre, qui desséchée, se dissout légèrement dans l'acétone, l'alcool et la pyridine.

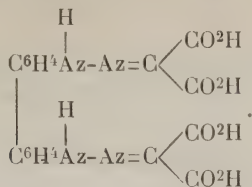
Le dérivé sodé se sépare par évaporation de sa solution dans la pyridine, sous forme d'une poudre rougeâtre cristalline.

En le laissant en contact pendant plusieurs jours avec une grande quantité d'eau, on observe qu'il y a décomposition; le liquide surnageant est devenu fortement alcalin et la poudre restante est presque complètement formée de diphényldihydrazone-malonate d'éthyle. Mis en suspension dans divers solvants, alcool, benzène, toluène, acétone, en présence d'un iodure alcoolique, il ne donne pas, après chauffage plus ou moins prolongé, les dérivés méthylés, éthylés, du diphényldihydrazone-malonate d'éthyle, comme on devait s'y attendre. On constate, dans tous les cas, que le dérivé sodé a été décomposé et qu'il y a eu régénération du diphényldihydrazone-malonate d'éthyle, qui est alors souillé d'impuretés. Les résultats ne sont pas meilleurs, en remplaçant les iodures alcooliques par le sulfate de méthyle et en évitant l'emploi des liquides destinés à mettre le dérivé sodé en suspension.

Enfin, les chlorures à radicaux acides ne donnent pas non plus de dérivés de substitution, mais bien le diphényldihydrazone-malonate d'éthyle très impur.

Analyse. — 1^{gr},2370 de substance ont donné 0^{gr},3047 de SO⁴Na²; ce qui correspond à Na, 7.97. Calculé pour C²⁶H²⁸Az⁴O⁸Na²: Na, 8.07.

Diphényldihydrazone-acide malonique
(Diphényldihydrazone-2-propane-dioïque-1.3)



On sait que l'acide malonique se décompose assez facilement par ébullition avec un excès d'alcali. Il semblait donc peu probable qu'il fût possible de réaliser la saponification du diphényldihydrazone-malonate d'éthyle. On y arrive cependant, avec facilité, en opérant en solution alcoolique.

10 gr. de diphényldihydrazone-malonate d'éthyle sont chauffés pendant une demi-heure au bain-marie, avec 100 cc. d'alcool tenant en dissolution 10 gr. de soude caustique. Après refroidissement, le contenu du ballon est étendu de 4 à 5 fois son volume d'eau.

La dissolution rouge ainsi obtenue est additionnée d'acide chlorhydrique en excès, qui détermine la formation d'un volumineux précipité jaune. Après lavage, ce dernier est dissous dans la soude étendue et le liquide résultant est précipité par l'alcool. En recommençant cette série d'opérations une deuxième fois, on finit par obtenir une poudre jaune clair, insoluble dans les dissolvants usuels à froid. Mais, chose remarquable, quand on essaye de la dissoudre à chaud, soit au moyen de l'alcool, du toluène ou de tout autre dissolvant, on observe que le corps subit une décomposition profonde avec mise en liberté de gaz carbonique. L'analyse a donc dû être effectuée sur le produit amorphe, mais purifié par plusieurs précipitations par l'alcool. Les solutions alcalines, aqueuses de l'acide portées à l'ébullition même pendant très peu de temps, dégagent par addition d'acides minéraux de l'acide carbonique. J'ai, en vain, essayé de préparer le dérivé hexasodé par dissolution de cet acide dans un excès de soude et évaporation dans le vide. On obtient ainsi une masse amorphe qui, lavée à l'alcool (pour enlever l'excès de soude), laisse comme résidu une poudre jaune ayant à peu près la composition du diphényldihydrazone-malonate de sodium, c'est-à-dire du dérivé tétrasodé de l'acide. Le même sel s'obtient encore en précipitant la solution

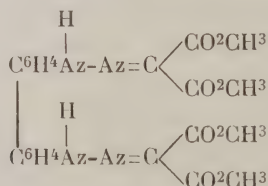
alcaline de l'acide par l'alcool. Ainsi les deux procédés suivis n'ont pas permis d'obtenir le diphényldihydrazone-malonate de sodium disodé. Cela provient évidemment de ce que le corps est décomposé par l'eau et que l'addition d'alcool n'empêche pas cette décomposition.

Comme on le voit, les atomes d'azote du diphényldihydrazone-acide malonique paraissent retenir bien faiblement le sodium qui y est fixé.

Il n'est dès lors pas surprenant que les tentatives faites dans le but d'obtenir des dérivés alcoylés ou acidylés des éthers de cet acide aient échoué.

Analyse. — Trouvé : C, 52.28 et 52.36; H, 3.57 et 3.65; Az, 13.66 et 13.67 — calculé pour $C^{18}H^{14}Az^4O^8$: C, 52.17; H, 3.38; Az, 13.52.

Diphényldihydrazone-malonate de méthyle
(Diphényldihydrazone-2-propane-dioate de méthyle-1.3)

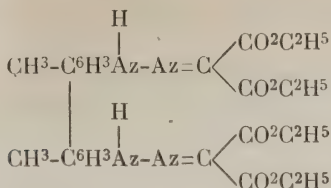


Ce corps s'obtient en versant 26^{gr},40 de malonate de méthyle dans une solution acétique de 1/10^e de molécule de chlorure de tétrazodiphényle obtenu comme nous l'avons déjà vu. Après lavage et dessiccation, il se présente sous la forme d'une poudre jaune clair, insoluble dans l'alcool et l'éther. Par cristallisation dans le toluène chaud ou le xylène, on obtient des petits cristaux de couleur jaune fondant à 217-220° et présentant la composition du diphényldihydrazone-malonate de méthyle, dont la formation s'explique par une équation analogue à celle déjà donnée pour le premier terme précédemment décrit.

Comme le diphényldihydrazone-malonate d'éthyle, il fournit par agitation avec le méthylate de sodium, un dérivé sodé insoluble dans l'eau et l'alcool et ne réagissant ni sur les iodures alcooliques, ni sur les chlorures acides d'une façon normale.

Analyse. — Trouvé : C, 56.23 et 56.32; H, 4.87 et 4.78; Az, 11.99 et 11.84 — calculé pour $C^{22}H^{22}Az^4O^8$: C, 56.17; H, 4.68; Az, 11.91.

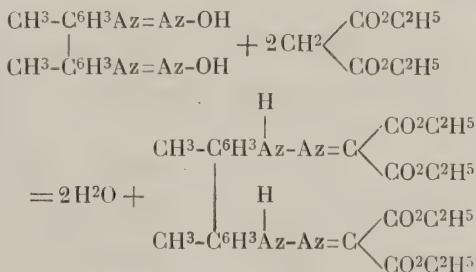
o.-Ditolyldihydrazone-malonate d'éthyle
(*o.-Ditolyldihydrazone-2-propane-dioate d'éthyle-1.3*)



10^{gr},60 de tolidine sont dissous dans un mélange de 50 cc. d'acide chlorhydrique et 500 cc. d'eau. La dissolution additionnée de glace, puis peu à peu de 100 cc. de nitrite de soude normal, fournit le chlorure de tétrazoditolyte.

Après avoir ajouté à la solution un excès d'acétate de soude, on y verse 16 gr. de malonate d'éthyle. Le liquide vivement agité se trouble et laisse déposer un précipité jaune floconneux, qui, après lavage prolongé, est desséché à l'étuve.

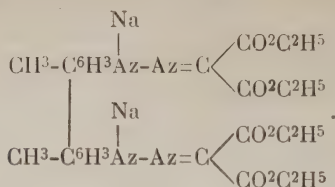
La poudre jaune ainsi obtenue se dissout un peu dans l'alcool concentré, beaucoup mieux dans le toluène, le xylène, la nitrobenzine, l'aniline, le chloroforme et l'acétone. Des dissolutions chaudes dans l'un de ces liquides, il se sépare par refroidissement ou évaporation, des petits cristaux rouges orangés fondant à 188-190°, ayant la composition du ditolyldihydrazone-malonate d'éthyle, dont l'équation suivante explique la formation :



Comme les diphényldihydrazones-malonates décrits, il ne se dissout pas dans les solutions alcalines et n'est pas transformé en un autre isomère par l'action des corps utilisés habituellement dans ce but. Rendement en produit brut 80 0/0.

Analyse. — Trouvé : C, 60.81 et 60.83 ; H, 6.26 et 6.36 ; Az, 9.99 — calculé pour C²⁸H³⁴Az⁴O⁸ : C, 60.64 ; H, 6.13 ; Az, 10.10

o.-Ditolyldihydrazone-sodé-malonate d'éthyle
 (o.-Ditolyldihydrazone-sodé-2-propane-dioate d'éthyle-1.3)

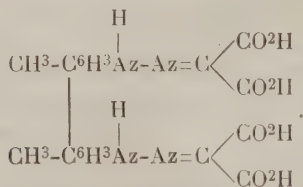


Il s'obtient en versant 9^{gr},44 de ditolyldihydrazone-malonate d'éthyle dans une solution de 0^{gr},92 de sodium dans 150 cc. d'alcool absolu. La poudre prend aussitôt une teinte rouge foncée et se transforme en dérivé sodé qu'il suffit de laver à l'alcool et de faire cristalliser ensuite dans l'acétone ou la pyridine. Par évaporation du dissolvant, il reste de petits cristaux rouges, décomposables par l'eau.

Ce dérivé, traité par les iodures alcooliques, ne fournit pas de produits de substitution alcoylés. Le résultat est le même si on le transforme en combinaison argentique et que l'on fasse ensuite agir sur ce dernier les iodures alcooliques. Dans tous les cas, on ne retire du résidu de l'opération que le ditolyldihydrazone-malonate d'éthyle très impur.

Analyse. — 0^{gr},9853 de substance ont donné 0^{gr},2318 de SO⁴Na². Ce qui correspond à Na, 7.62 — calculé pour C²⁸H³²Az⁴O⁸Na² : Na, 7.69.

o.-Ditolyldihydrazone-acide malonique
 (o.-Ditolyldihydrazone-2-propane-dioïque-1.3)



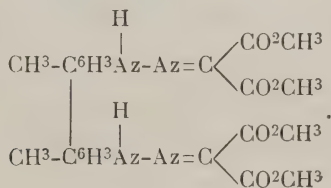
10 gr. de ditolyldihydrazone-malonate d'éthyle sont mélangés à 100 cc. d'alcool tenant en dissolution 10 gr. de soude caustique. Le liquide, porté à l'ébullition pendant 20 minutes, est étendu de 4 à 5 fois son volume d'eau, filtré, puis additionné d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide. Après lavage du précipité, redis-

solution dans la soude étendue et précipitation par l'alcool, il reste une poudre jaune clair bien plus stable que la diphényldihydrazone de l'acide malonique. On peut, en effet, la chauffer avec l'alcool, l'acétone, le toluène, sans provoquer de décomposition.

Les solutions alcalines de cet acide, portées à l'ébullition, se décomposent lentement et donnent par addition d'acide minéral un dégagement de gaz carbonique. Grâce à sa stabilité, il m'a été possible de l'obtenir cristallisé par dissolution à chaud dans l'acétone et évaporation lente du dissolvant. On obtient, de cette façon, des petites lamelles de couleur orangée qui se décomposent sans fondre vers 195-200°. Les dissolutions de cet acide dans la soude aqueuse étendue, évaporées dans le vide ne donnent pas de cristaux du sel hexasodé; mais en reprenant le résidu par l'alcool concentré, on finit par obtenir une poudre jaune clair insoluble dans l'eau, l'alcool, présentant à peu près la composition du sel tétrasodé. On arrive au même résultat, en précipitant par un excès d'alcool la solution de l'acide dans un excès de soude.

Analyse. — Trouvé : C, 54.21 et 54.36; H, 4.22 et 4.30; Az, 12.77 et 12.52 — calculé pour $C^{20}H^{18}Az^4O^8$: C, 54.29; H, 4.07; Az, 12.66.

o.-Ditolyldihydrazone-malonate de méthyle
(*o.-Ditolyldihydrazone-2-propane-dioate d'éthyle-1.3*)

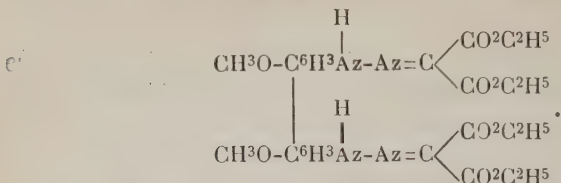


Ce corps se prépare comme le ditolyldihydrazone-malonate d'éthyle, en remplaçant simplement dans la préparation 16 gr. de malonate d'éthyle par 13^{gr}, 20 de malonate de méthyle.

La poudre jaune obtenue après dessiccation, se dissout dans la nitrobenzine à chaud, qui abandonne par refroidissement de petits cristaux rougeâtres, groupés en faisceaux et qui, exposés, à l'air, perdent leur transparence. Point de fusion 210-212°. Rendement en produit brut 84 0/0.

Analyse. — Trouvé : C, 57.98 et 57.68; H, 5.49 et 5.43; Az, 11.30 — calculé pour $C^{24}H^{26}Az^4O^8$: C, 57.83; H, 5.22; Az, 11.24.

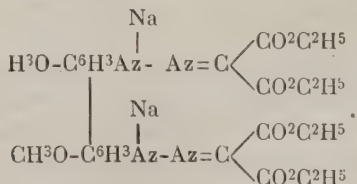
o.-Dianisylldihydrazone-malonate d'éthyle
(*o.-Dianisylldihydrazone-2-propane-dioate d'éthyle-1.3*)



12^{gr}, 20 de dianisidine sont dissous dans un mélange de 50 cc. d'acide chlorhydrique et 500 cc. d'eau. La dissolution refroidie et diazotée par la quantité convenable de nitrite de soude, est abandonnée à elle-même pendant quelques heures à zéro. Il faut, autant que possible, éviter de diluer les liquides sous peine de retarder notablement la diazotation. Après addition d'acétate de soude en excès, on verse dans le liquide 16 gr. de malonate d'éthyle et l'on continue la préparation comme pour les dérivés analogues déjà décrits. Par cristallisations répétées dans le xylène, on finit par obtenir des cristaux de couleur orangée, fondant à 190-192°, qui constituent le dianisylldihydrazone-malonate d'éthyle, qui a pris naissance par l'action de 2 molécules d'éther malonique sur une de chlorure de tétrazodianisyle.

Analyse. — Trouvé : C, 57.41 et 57.48; H, 5.97 et 6.04; Az, 9.43 et 9.71 — calculé pour C²⁸H³⁴Az⁴O¹⁰ : C, 57.33; H, 5.80; Az, 9.55.

o.-Dianisylldihydrazone-sodé-malonate d'éthyle
(*o.-Dianisylldihydrazone-sodé-2-propane-dioate d'éthyle-1.3*)

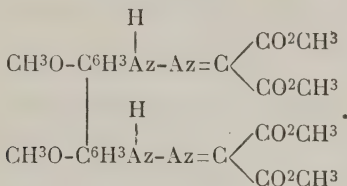


Il s'obtient à l'état anhydre, en versant 10 gr. de dianisylldihydrazone-malonate d'éthyle dans une dissolution de 0^{gr}.92 de sodium dans l'alcool absolu. La poudre rouge, dissoute dans la pyridine ou l'acétone fournit, par évaporation, le dérivé disodé sous forme de cristaux pulvérulents rougeâtres.

Analyse. — 0^{gr},8964 de substance ont. donné 0^{gr},2007 de SO⁴Na². Quantité correspondante de sodium, 7.25 — calculé pour C²⁸H²³Az⁴O¹⁰Na² : Na, 7.30.

o.-Dianisylldihydrazone-malonate de méthyle

(*o.-Dianisylldihydrazone-2-propane-dioate de méthyle-1.3*)



Ce corps se prépare comme son homologue supérieur par l'action de 2 molécules de malonate de méthyle sur 1 molécule de chlorure de tétrazodianisyle en solution acétique. Il se distingue par son insolubilité dans les réactifs généraux, ne cristallise que par refroidissement de ses solutions dans l'aniline chaude, et se présente sous forme de cristaux jaunes, fondant à 268-270°. Rendement en produit brut 71 0/0.

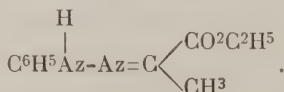
Analyse. — Trouvé : C, 54.47 et 54.33; H, 5.09 et 5.13; Az, 10.58 — calculé pour C²⁴H²⁶Az⁴O¹⁰ : C, 54.33; H, 4.90; Az, 10.36.

De l'étude qui vient d'être faite, il résulte que l'action des chlorures tétrazoïques sur les éthers maloniques est comparable à celle de ces mêmes éthers sur les chlorures diazoïques. Dans les deux cas, il y a élimination d'eau et formation de corps ayant la composition des hydrazones correspondantes. Comme nous l'avons vu, Richard Meyer a démontré que la réaction du chlorure de diazobenzène sur le malonate d'éthyle, engendrait certainement l'hydrazone du mésoxalate d'éthyle. Il paraît dès lors rationnel d'admettre que les produits étudiés dans ce chapitre sont de même nature, c'est-à-dire les dihydrazones-mésoxalates. Cette hypothèse paraît encore plus vraisemblable, quand on examine les propriétés des dérivés disodés. Ces derniers, en effet, ne réagissent ni sur les iodures alcooliques, ni sur les chlorures acides, tandis que les éthers maloniques monosubstitués, peuvent fixer un atome de sodium qu'il est ensuite facile de remplacer par un deuxième groupe alcoolique. Cette différence de propriétés s'explique, si l'atome de sodium au lieu d'être fixé au carbone central, comme dans les éthers maloniques, l'est à l'atome d'azote.

N° 51. — Action des éthers maloniques substitués sur les chlorures diazoïques; par M. FAVREL.

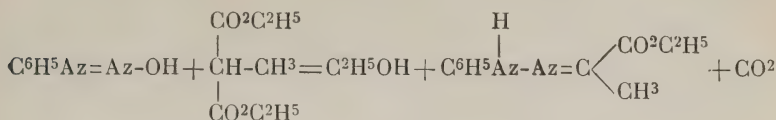
Nous avons vu que les éthers alcoylecyanacétiques substitués se comportaient à l'égard des chlorures diazoïques d'une façon tout à fait spéciale et que, contrairement à ce que l'on pouvait espérer, il n'y avait jamais formation d'azoïque mixte dans les conditions de l'expérience. Par contre, on observe que le groupe CO^2R de ces éthers est éliminé à l'état de gaz carbonique et d'alcool. Malgré la grande analogie de propriétés des éthers alcoylecyanacétiques avec les éthers alcoylmaloniques, on ne saurait *à priori* dire si ces derniers réagiront de la même façon sur les diazoïques. On peut se demander, par exemple, si dans ce cas un seul groupe CO^2R sera éliminé ou si tous les deux le seront. C'est dans cet ordre d'idées que j'ai entrepris cette étude, en prenant comme éthers substitués le méthylmalonate de méthyle et l'éthylmalonate d'éthyle qui, tous les deux, peuvent facilement s'obtenir à l'état de pureté.

Phénylhydrazone du pyruvate d'éthyle
(Phénylhydrazone-2-propanoate d'éthyle-1)



100 cc. de solution normale de chlorhydrate d'aniline à 3 molécules d'acide chlorhydrique par litre maintenus à zéro, sont diazotés par addition d'un égal volume de nitrite de soude à 69 gr. par litre. Le chlorure de diazobenzène, amené en solution acétique au moyen d'un excès de dissolution d'acétate de soude, est ensuite additionné de 17^{gr},40 de méthylmalonate d'éthyle, dissous dans 150 cc. d'alcool. Le liquide, maintenu à zéro pendant 5 à 6 heures et fréquemment agité, abandonne une huile jaune qui est enlevée par l'éther de pétrole. Après évaporation du dissolvant, celle-ci a été soumise à plusieurs essais de cristallisation par refroidissement, mais sans résultat. La purification par distillation sous pression réduite ne peut être employée, car vers 115-120° le liquide se décompose. En l'agitant, au contraire, avec une solution étendue de soude, on la voit bientôt se prendre en une masse semi fluide contenant des cristaux que l'on sépare en jetant le tout sur une plaque poreuse. La partie solide ainsi séparée, sou-

mise à plusieurs cristallisations dans l'alcool, fournit finalement des cristaux prismatiques jaunes fondant à 117-118°, qui ont la composition du phénylhydrazone-pyruvate d'éthyle, dont la production peut s'expliquer par l'équation :



La nature du produit obtenu est confirmée par ce fait que la phénylhydrazone du pyruvate d'éthyle a été préparée par plusieurs auteurs, qui ont tous trouvé comme point de fusion celui que j'ai indiqué précédemment. Fischer (1), le premier, l'a obtenue en faisant réagir la phénylhydrazine sur l'acide pyruvique et transformant ensuite l'acide phénylhydrazone-pyruvique en son éther. Plus tard, Francis Japp et Klingemann (2) ont signalé sa production dans l'action du méthylacétylacétate d'éthyle sur le chlorure de diazobenzène.

Plus récemment enfin, M. Simon (3) l'a préparée directement en faisant agir la phénylhydrazine sur le pyruvate d'éthyle. Je l'ai moi-même obtenue de cette dernière façon, et j'ai pu constater qu'elle était identique, non seulement comme point de fusion mais aussi comme autres propriétés physiques, au corps résultant de l'action du chlorure de diazobenzène sur le méthylmalonate d'éthyle. Mais ce qui montre bien que la réaction se passe comme l'indique l'équation précédente, c'est que l'on observe pendant toute la durée de l'opération un dégagement de gaz carbonique, surtout sensible quand le liquide cesse d'être maintenu à zéro.

On constate ici, comme dans le cas des éthers alcoylcyanacétiques, le peu de tendance du méthylmalonate d'éthyle à réagir sur le chlorure de diazobenzène pour former un azoïque mixte. Il semble que, pour qu'il y ait combinaison entre les deux corps, il soit nécessaire que le méthylmalonate d'éthyle perde le groupe CO^2R , laissant ainsi libre une valence qui permettra à l'azote, du reste diazoïque, de se fixer par deux liens à l'atome de carbone central; l'atome d'hydrogène fixé à ce dernier subissant une transposition moléculaire. Il ne peut pas être question ici de l'influence

(1) FISCHER et JOURDAN, *D. ch. G.*, 1883, t. 16, p. 2241.

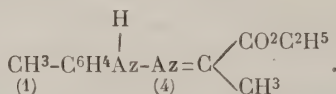
(2) FRANCIS JAPP et KLINGEMANN, *D. ch. G.*, 1887, t. 20, p. 2942.

SIMON. *Comptes rendus*, 1900, t. 131, p. 682.

du milieu sur le sens de la réaction, car on constate qu'elle se passe de la même façon en solution alcaline. Dans ce cas, il est facile de constater la production du gaz carbonique pendant la réaction, car le liquide résiduel additionné d'acide chlorhydrique en excès, fait vivement effervescence.

Analyse. — Trouvé : C, 64.26 et 64.31; H, 6.92 et 6.96; Az, 13.78 et 13.40 — calculé pour $C^{11}H^{14}Az^2O^2$: C, 64.07; H, 6.79; Az, 13.59.

Paratoluyldiazone du pyruvate d'éthyle
(Paratoluyldiazone-2-propanoate d'éthyle-1)



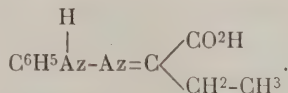
Bien que ce corps ait déjà été préparé comme le précédent par Japp et Klingemann, j'ai cherché à l'obtenir par l'action du chlorure de diazoparatoluyle sur le méthylmalonate d'éthyle, afin d'établir la généralité de la réaction signalée précédemment.

Il suffit, pour l'obtenir, de dissoudre 10^{gr},7 de paratoluidine dans un mélange de 50 cc. d'acide chlorhydrique dans 250 cc. d'eau, et de terminer l'opération comme précédemment. Il ne tarde pas à se séparer une huile jaune, qui se prend en masse par addition de soude étendue.

Après cristallisation dans l'alcool, on obtient de petites aiguilles jaunes ayant la composition du paratoluyldiazone-pyruvate d'éthyle, ainsi que son point de fusion 106-107°.

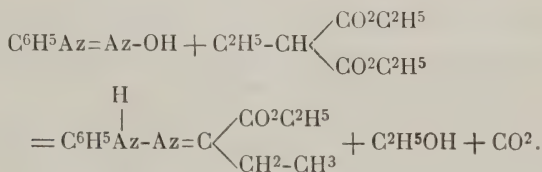
Analyse. — Trouvé : C, 65.59 et 65.60; H, 7.53 et 7.62; Az, 12.73 et 12.79 — calculé pour $C^{12}H^{16}Az^2O^2$: C, 65.45; H, 7.27; Az, 12.72.

Phényldiazone de l'acide butanone-2-oïque-1



Les deux exemples précédents ont fait voir que, dans l'action du méthylmalonate d'éthyle sur les chlorures diazoïques, le groupe méthyle restait fixé au carbone central en même temps qu'il y avait élimination de CO^2 et d'alcool méthylique. Si l'éthylmalonate

d'éthyle réagit de la même façon sur les diazoïques, on devra aboutir à la formation des hydrazones d'une nouvelle cétone puisque, dans ce cas, les corps formés ne différeront des précédents que par la fixation au carbone central du groupe C^2H^5 , au lieu du radical CH^3 . 100 cc. de solution normale de chlorhydrate d'aniline à trois molécules d'acide par litre sont diazotés comme d'habitude avec la quantité correspondante de nitrite de soude et additionnés ensuite d'acétate de soude en excès, puis de 18^{gr},80 d'éthylmalonate d'éthyle dissous dans 150 cc. d'alcool. En maintenant le mélange à zéro pendant plusieurs heures on voit se séparer une couche huileuse, peu colorée, en même temps que l'on observe, comme dans tous les cas précédents, un dégagement de gaz carbonique. Lorsque la réaction paraît achevée, la couche surnageante est enlevée au moyen de l'éther de pétrole. Après évaporation de ce dernier, le résidu est additionné de soude étendue. Ici, on observe que l'huile se dissout en entier au bout de quelques minutes, en même temps que le mélange s'échauffe légèrement. En saturant l'alcali par un excès d'acide chlorhydrique, on détermine la formation d'un précipité jaune qui après dessiccation, est purifié par cristallisations répétées dans l'alcool. Les cristaux pulvérulents obtenus fondent à 152° et ont la composition de la phénylhydrazone de l'acide butanone-2-oïque-1 qui a pris naissance comme l'indique la réaction :

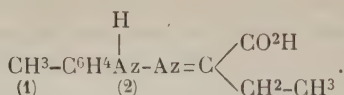


L'hydrazone produite étant ensuite saponifiée, par la soude étendue, fournit l'acide correspondant.

Ce corps a déjà été préparé par Francis Japp et Klingemann (1) par l'action de l'éthylacétoacétate d'éthyle sur le chlorure de diazobenzène en solution alcaline. Ces auteurs lui attribuent le même point de fusion que celui indiqué précédemment, soit 152°.

Analyse. — Trouvé : C, 62.42 et 62.35; H, 6.37 et 6.43; Az, 14.60 et 14.49 — calculé pour $C^{10}H^{12}Az^2O^2$: C, 62.50; H, 6,25; Az, 14.58.

(1) Francis JAPP et KLINGEMANN, *D. ch. G.*, 1887, t. 20, p. 2942.

Orthotoluyldiazone de l'acide butanone-2-oïque-1.

Ce corps n'a été préparé que pour montrer la généralité de la réaction. Il fond à 156°.

Analyse. — Trouvé : C, 64.24 ; H, 6.87 ; Az, 13.41 et 13.75 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{Az}_2\text{O}^2$: C, 64.07 ; H, 6.79 ; Az, 13.59.

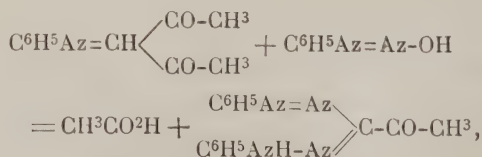
N° 52. — Action de l'acétylacétone et de ses dérivés de substitution sur les chlorures diazoïques et tétrazoïques ; par M. G. FAVREL.

Les premières recherches sur l'action des chlorures diazoïques sur l'acétylacétone sont dues à Claisen et Bæyer (1).

Ces auteurs, en faisant réagir le chlorure de diazobenzène, en solution alcaline sur l'acétylacétone, obtinrent un corps auquel ils donnèrent le nom de benzène-azoacétylacétone, ce qui en fait un azoïque mixte.

Cette dénomination leur parut confirmée par l'action de la phénylhydrazine sur la benzène-azoacétylacétone, qui donne naissance à du benzène-azophényl-diméthylpyrazol, où deux des atomes d'azote sont reliés par une double valence.

Plus tard, Claisen (2) montra que l'action du chlorure de diazobenzène sur la benzène-azoacétylacétone donnait de la formazyl-méthylcétone d'après la réaction :



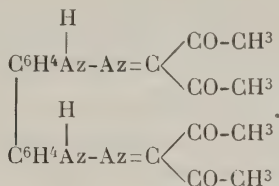
qui tend, au contraire, à faire considérer ce corps comme renfermant le groupe $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH-Az=}$ qui en fait une hydrazone.

(1) CLAISEN et BEYER, *D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 107.

(2) CLAISEN, *D. ch. G.*, 1892, t. 25, p. 746.

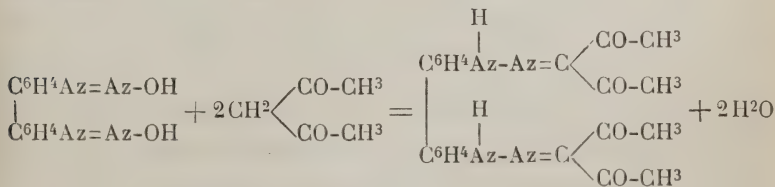
Enfin, von Pechmann (1) reprit l'étude des corps obtenus par Claisen et Baeyer et montra qu'ils étaient capables de fournir des dérivés de substitution. Comme on le voit, les recherches de ce dernier auteur n'apportent aucun argument nouveau en faveur de l'une ou de l'autre formule.

Diphényldihydrazone-3 de l'acétylacétone
(Diphényldihydrazone-3-pentane-dione-2.4)



9^{gr},40 de benzidine dissous dans un mélange de 25 cc. d'acide chlorhydrique et 250 cc. d'eau, sont diazotés au moyen de 100 cc. de solution normale de nitrite de soude. Dans le chlorure de tétrazodiphényle obtenu, on verse 50 gr. d'acétate de soude dissous dans 150 cc. d'eau distillée. Le chlorure tétrazoïque, amené ainsi en solution acétique, est alors additionné de 10 gr. d'acétylacétone.

Le mélange, agité vivement, fournit un précipité jaune dont la formation ne cesse que quelques heures après. Le précipité, lavé et desséché à l'étuve, se présente sous la forme d'une poudre jaune citron, insoluble dans les dissolvants usuels et soluble seulement dans l'aniline ou la nitrobenzine bouillantes. Des solutions à 10 0/0 dans ces liquides, il se précipite par refroidissement des petits cristaux rougeâtres, fondant à la température de 258-260° et ayant la composition centésimale de la diphényldihydrazone-acétylacétone, dont on peut expliquer la formation par la réaction suivante :



(1) VON PECHMANN, *D. ch. G.*, 1892, t 25, p. 3194.

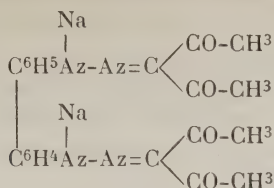
Le corps ainsi obtenu est insoluble dans les solutions alcalines aqueuses ou alcooliques, mais on peut cependant en l'agitant avec de l'alcool sodé préparer un dérivé disodé. En soumettant ce dernier à l'action de l'acide chlorhydrique étendu ou du gaz carbonique, on observe que sa décomposition est très lente et aboutit à la formation du corps fondant à 258-260°. Les résultats sont encore les mêmes si on chauffe le corps primitif avec le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique. On peut remarquer qu'en raison de la symétrie des formules, il ne saurait exister deux isomères stéréochimiques, ce que l'expérience indique en effet. Mais on peut tirer de là une autre conclusion et dire que les réactifs précédents sont incapables de transformer les hydrazones-acétylacétone en azoïques mixtes ou inversement.

Action des alcalis. — En faisant bouillir pendant plusieurs heures la diphénylhydrazone-acétylacétone avec de la soude, à différents degrés de concentration et allant jusqu'à 50 0/0, on ne produit aucune décomposition du corps primitif, qui passe simplement à l'état de dérivé sodé. Cette stabilité est d'autant plus remarquable que l'acétylacétone, en présence des alcalis concentrés, se décompose en acétate alcalin et acétone et que l'on pouvait espérer ainsi obtenir la diphénylhydrazone-aldéhyde pyruvique. Pour arriver à décomposer ce corps par les alcalis, il faut le fondre avec de la soude et élever la température jusqu'à 180°. Après refroidissement de la masse et traitement par un excès d'acide chlorhydrique dilué, on observe que le liquide résultant contient de la benzidine précipitable par l'ammoniaque. La diphényldihydrazone-acétylacétone ne se combine ni à chaud ni à froid avec la phénylhydrazine pour former les hydrazones plus complexes dont on pouvait prévoir la formation.

Analyse. — Trouvé: C, 64.73 et 65.03; H, 5.92 et 5.61; Az, 13.62 et 13.94 — calculé pour $C^{22}H^{22}Az^4O^4$: C, 65.2; H, 5.41; Az, 13.79.

Si au lieu de faire réagir deux molécules d'acétylacétone sur le chlorure de tétrazodiphényle, on met en présence une molécule de chaque corps, même en solution acétique, les résultats sont différents. Il se produit dans ce cas un précipité rouge brun. Malheureusement, l'insolubilité de ce corps dans les dissolvants ne m'a pas permis de le purifier suffisamment. Toutefois, après lavage avec différents dissolvants, le produit présente grossièrement la composition de la cyclodiphénylformazyl-méthylcétone.

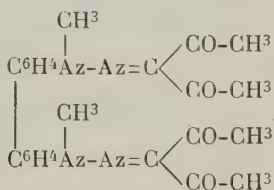
Diphényldihydrazone-sodée-3 de l'acétylacétone
(Diphényldihydrazone-sodée-3-pentane-dione-2.4)



0^{gr},92 de sodium sont dissous dans 100 cc. d'alcool absolu. La solution, additionnée de 8^{gr}, 12 de diphényldihydrazone-acétylacétone en poudre fine, fournit après quelques instants un corps rouge très peu soluble dans l'alcool mais beaucoup plus dans l'acétone et la pyridine chaudes. Ces solutions abandonnent par refroidissement des petits cristaux rougeâtres qui constituent le dérivé disodé cherché.

Analyse. — 1^{gr},1257 de substance ont fourni 0^{gr},3493 SO⁴Na². Ce qui correspond à Na, 10.05 — calculé pour C²²H²⁰Az⁴O⁴Na² : Na, 10.22.

Diphényldiméthylhydrazone-3 de l'acétylacétone
(Diphényldiméthylhydrazone-3-pentane-dione-2.4)

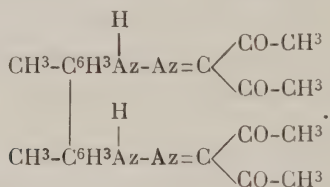


La première méthode par laquelle on devait chercher à préparer ce corps était l'action de l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé décrit précédemment. En opérant dans diverses conditions il ne m'a jamais été possible d'obtenir par ce procédé le dérivé diméthylé cherché. Le résidu de l'opération est constitué en grande partie par la diphényldihydrazone-3 de l'acétylacétone, mélangée à son dérivé sodé. Les résultats sont tout différents si l'on fait réagir le sulfate de méthyle sur le dérivé sodé. 10 gr. de diphényldihydrazone-acétylacétone disodée, séchés avec soin et finement pulvérisés, sont mélangés avec 20 gr. de sulfate de méthyle. On chauffe le mélange au bain-marie, en ayant soin de s'arrêter dès que l'on voit la masse commencer à brunir. Le résidu est alors additionné de 60 gr. de toluène et chauffé de nouveau, pour dis-

soudre le corps formé. Il se dépose, par évaporation du dissolvant, une masse cristalline que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Finalement on obtient de petits cristaux rougeâtres, fondant à 168-170°, qui constituent le dérivé diméthylé cherché. Les rendements sont, du reste, assez faibles et atteignent 20 0/0.

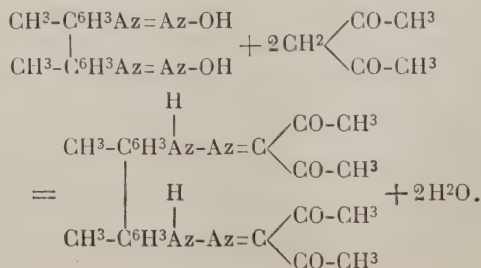
Analyse. — Trouvé : C, 66.42 et 66.28; H, 6.08 et 6.14; Az, 12.75 et 12.78 — calculé pour $C^{24}H^{26}Az^4O^4$: C, 66.35; H, 5.99; Az, 12.90. — Poids moléculaire trouvé, 452; calculé pour $C^{24}H^{26}Az^4O^4$, 434.

o.-Ditolyldihydrazone-3 de l'acétylacétone
(*o.-Ditolyldihydrazone-3 pentane-dione-2.4*)



La méthode suivie pour la préparation de ce corps est calquée sur celle qui a permis d'obtenir la diphényldihydrazone-3 de l'acétylacétone. 10^{gr}, 20 de tolidine sont dissous dans un mélange de 25 cc. d'acide chlorhydrique et 250 cc. d'eau distillée.

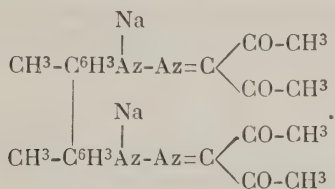
Après diazotation et addition de 100 gr. d'acétate de soude dissous dans 200 cc. d'eau, on verse dans le chlorure de tétrazoditolyle ainsi amené en solution acétique, 10 gr. d'acétylacétone. Le mélange, agité vivement, se trouble et laisse déposer un précipité jaune abondant, qui est lavé et séché à l'étuve. Il est insoluble dans les dissolvants usuels et ne cristallise que de ses solutions chaudes dans l'aniline ou la nitrobenzine. Les cristaux ainsi obtenus ont la forme de petites aiguilles rouges qui fondent à 250-252° et ont la composition de la ditolyldihydrazone-3 de l'acétylacétone :



La soude concentrée, la phénylhydrazine réagissent sur ce corps comme sur la diphényldihydrazone-3 de l'acétylacétone. Toutes les tentatives faites dans le but de produire un deuxième isomère, par l'action du chlorure de benzoyle, de l'anhydride acétique, etc., sur le corps précédent, sont restées infructueuses.

Analyse. — Trouvé : C, 66.40 et 66.09 ; H, 6.10 et 6.28 ; Az, 12.72 et 13.15 — calculé pour $C^{24}H^{26}Az^4O^4$: C, 66.35 ; H, 5.99 ; Az, 12.90.

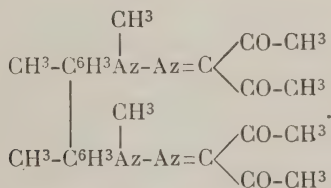
o.-Ditolyldihydrazone-sodée-3 de l'acétylacétone
(*o.-Ditolyldihydrazone-sodée-3 pentane-dione-2.4*)



Ce corps se prépare en versant sur 8^{gr},60 de ditolyldihydrazone-3 de l'acétylacétone, 0^{gr},92 de sodium dissous dans 150 cc. d'alcool absolu. La poudre rouge ainsi obtenue, lavée à l'alcool, se dissout dans l'acétone, la pyridine. Par cristallisation, dans l'acétone, on obtient le dérivé sodé sous forme de petits cristaux rouges, lamelleux, insolubles dans l'eau et l'alcool.

Analyse. — 1^{gr},2345 de substance ont donné 0^{gr},3628 de SO^4Na^2 . Ce qui correspond à Na, 9.52 — calculé pour $C^{24}H^{24}Az^4O^4Na^2$: Na, 9.62.

o.-Ditolyldiméthylhydrazone-3 de l'acétylacétone
(*o.-Ditolyldiméthylhydrazone-3 pentane-dione-2.4*)



5 gr. de dérivé disodé sont chauffés pendant quelques instants au bain-marie, avec 10 gr. de sulfate de méthyle.

Dès que l'on voit la masse commencer à brunir, on retire le

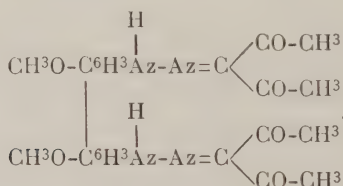
ballon du bain-marie et on refroidit sous un courant d'eau froide.

En traitant le contenu du ballon à plusieurs reprises par du chloroforme, on obtient un liquide qui, abandonné à l'évaporation, fournit des petits cristaux rouges, soyeux, fondant à 247-248°, qui constituent le dérivé diméthylé.

Analyse. — Trouvé : C, 67.42 et 67.65 ; H, 6.62 et 6.57 ; Az, 12.25 — calculé pour $C^{26}H^{30}Az^4O^4$: C, 67.53 ; H, 6.49 ; Az, 12.12.

Comme pour la diphényldiméthylhydrazone-3 de l'acétylacétone, les rendements sont faibles et atteignent seulement 15 0/0. Le reste est constitué par de la ditolyldihydrazone-3 de l'acétylacétone mélangée à une petite quantité de dérivé sodé ayant échappé à la réaction.

o.-Dianisylldihydrazone-3 de l'acétylacétone
(*o.-Dianisylldihydrazone-3 pentane-dione-2.4*)

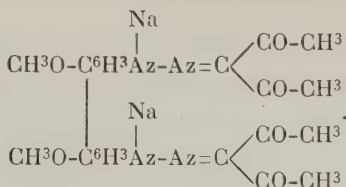


Pour obtenir ce corps, on suit une marche semblable à celle qui a permis d'obtenir les dihydrazones de l'acétylacétone dérivées de la benzidine et de la tolidine, en ayant soin toutefois d'opérer la diazotation en présence d'une plus forte quantité d'acide chlorhydrique. Après avoir amené le chlorure de tétrazodianisyle en solution acétique, par addition d'une quantité suffisante d'acétate de soude, on verse la quantité nécessaire d'acétylacétone, soit : deux molécules de ce corps pour une de chlorure de tétrazodianisyle. Ici, la réaction est plus lente que dans les deux cas déjà étudiés et ne commence à se produire qu'au bout de deux heures. Le précipité obtenu est de couleur plus foncée que celle des deux dihydrazones-3 de l'acétylacétone déjà préparées. Il se dissout en petite quantité dans le chloroforme, mais son meilleur dissolvant est l'aniline bouillante qui l'abandonne par refroidissement sous forme de fines aiguilles d'un rouge écarlate. Les agents d'isomérisation, chlorure de benzoyle, anhydride acétique, acide chlorhydrique et acide carbonique ne fournissent pas d'isomère, soit qu'on les fasse

agir sur le produit lui-même ou sur son dérivé sodé. Point de fusion, 234-235°.

Analyse. — Trouvé : C, 61.98 et 62.00; H, 4.95 et 5.45; Az, 12.13 et 11.88 — calculé pour $C^{24}H^{26}Az^4O^6$: C, 61.80; H, 5.57; Az, 12.01.

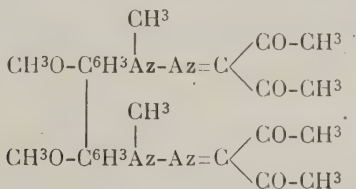
o.-Dianisylldihydrazone-sodée-3 de l'acétylacétone
(*o.-Dianisylldihydrazone-sodée-3 pentane-dione-2.4*)



0^{gr},92 de sodium dissous dans 150 cc. d'alcool absolu sont additionnés de 9^{gr},32 de dianisylldihydrazone-3 de l'acétylacétone réduits en poudre fine. Après agitation de quelques minutes, le mélange est jeté sur un filtre et le précipité restant est lavé à l'alcool. La poudre rouge ainsi obtenue se dissout dans l'acétone chaude ainsi que dans la pyridine qui l'abandonnent par refroidissement, sous forme de petites aiguilles rouges très légères.

Analyse. — 1^{gr},3143 de substance ont donné 0^{gr},3628 de SO^4Na^2 — Trouvé : Na, 8.94 — calculé pour $C^{24}H^{24}Az^4O^6Na^2$: Na, 9.01.

o.-Dianisylldiméthylhydrazone-3 de l'acétylacétone
(*o.-Dianisylldiméthylhydrazone-3 pentane-dione-2.4*)



Comme les dihydrazones sodées-3 dérivées de l'acétylacétone déjà décrites, la dianisylldihydrazone-3 de l'acétylacétone disodée ne réagit pas sur les iodures alcooliques d'une façon normale. 5 gr. de dérivé sodé, soigneusement desséchés et additionnés de 10 gr. de sulfate de méthyle, sont chauffés pendant quelques instants au bain-marie, en cessant dès que le mélange commence à brunir. En épuisant le résidu par le chloroforme, on obtient une

solution rouge qui, par évaporation, abandonne des petites aiguilles rouges fondant à 257-258°.

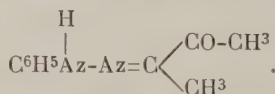
Analyse. — Trouvé : C, 62.97 et 62.93; H, 6.23 et 6.02; Az, 11.28 et 11.44 — calculé pour $C^{26}H^{30}Az^4O^6$: C, 63.15; H, 6.07; Az, 11.33.

N° 53. — Action des alcoylacétylacétone sur les chlorures diazoïques et tétrazoïques; par M. FAVREL.

La façon dont l'acétylacétone se comporte vis-à-vis des chlorures diazoïques et bisdiazoïques permet déjà de penser que les corps obtenus dans ces réactions sont bien des hydrazones. Pour fournir un argument de plus en faveur de cette constitution, il fallait savoir comment les dérivés de substitution de l'acétylacétone et, en particulier, les dérivés alcoylés réagiraient sur les chlorures diazoïques et tétrazoïques, en ayant soin d'effectuer la réaction dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire en liqueur acétique. Si, en effet, les corps décrits par Claisen et Baeyer et ceux étudiés dans le chapitre précédent, étaient des azoïques mixtes, on devrait obtenir leurs dérivés de substitution en faisant réagir les alcoylacétylacétone sur les chlorures diazoïques. Nous allons voir qu'il n'en est pas ainsi et qu'il est dès lors rationnel d'attribuer à ces produits des formules qui les représentent comme des hydrazones. Ces essais ont été effectués avec la méthylacétylacétone et l'éthylacétylacétone. La première passe presque en entier à la distillation entre 160 et 164° et la seconde entre 170-177°. Ces corps sont donc sensiblement purs.

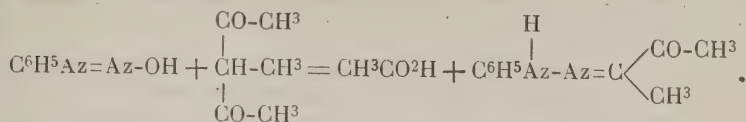
Monophénylhydrazone du diacétyle

(Monophénylhydrazone de la butane-dione-2.3)

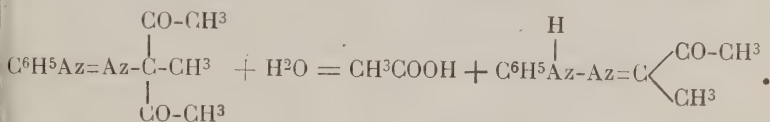


100 cc. de solution normale d'aniline à 3 molécules d'acide chlorhydrique par litre sont diazotés par addition, goutte à goutte, d'un égal volume de solution de nitrite de soude à une molécule par litre. Le liquide, maintenu à zéro pendant toute la durée de l'opération, est alors additionné de 50 gr. d'acétate de soude, dissous dans 200 cc. d'eau, puis ensuite de 11^{gr},40 de méthylacétylacétone. Le liquide, d'abord clair, ne tarde pas à se troubler et à laisser déposer une huile qui se prend

en cristaux au sein même du liquide. Il ne reste plus qu'à jeter le précipité sur une plaque poreuse et à purifier par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des petits cristaux jaunes fondant à la température de 134° , et ayant la composition de la monophénylhydrazone du diacétyle dont l'équation suivante fait comprendre la formation :



Ce corps a déjà été préparé par plusieurs auteurs ; d'abord par von Pechmann (1), par l'action de la phénylhydrazine sur le diacétyle, et ensuite par Japp et Klingemann (2), en faisant réagir le méthylacétylacétate d'éthyle sur le chlorure de diazobenzène en solution alcaline. Le point de fusion trouvé par ces auteurs est précisément 134° , et met ainsi hors de doute la constitution du produit obtenu dans la réaction précédente. Ce qu'il y a de particulièrement remarquable, c'est que l'élimination du groupe acétyle, à l'état d'acide acétique, se fait en liqueur acide. Il semble que tout se passe comme si la méthylacétylacétone et le chlorure de diazobenzène étaient incapables de réagir l'un sur l'autre pour donner un azoïque mixte, avec élimination d'une molécule d'eau. En admettant même qu'il y ait production préalable d'azoïque mixte, on pourrait expliquer la formation de l'hydrazone du diacétyle par la réaction suivante :



Cela n'en montrerait pas moins le peu de stabilité de ces azoïques mixtes, puisqu'il suffirait du contact de l'eau pour les décomposer. Du reste, on obtient une réaction tout à fait semblable si, au lieu d'opérer en solution acétique la combinaison du chlorure de diazobenzène avec la méthylacétylacétone, on l'effectue en liqueur alcaline. Dans ce dernier cas, l'élimination du groupe acétyle à l'état d'acétate alcalin semble *à priori* assez naturelle. Cependant, si l'on tient compte de ce que l'acétylacétone aussi

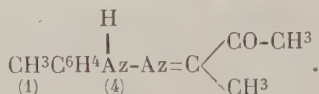
(1) VON PECHMANN, *D. ch. G.*, 1887, t. 28, p. 3164.

(2) FRANCIS JAPP ET KLINGEMANN, *D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 549.

bien que la méthylacétylacétone ne sont décomposées par les solutions concentrées de potasse ou de soude qu'à chaud, on voit qu'on ne peut attribuer cette réaction à une décomposition préalable de la méthylacétylacétone par les alcalis, mais bien à l'instabilité de l'azoïque mixte susceptible de se former.

Analyse. — Trouvé : C, 68.21 et 68.00; H, 6.97 et 7.04; Az, 15.69 et 15.91 — calculé pour $C^{10}H^{12}Az^2O$: C, 68.18; H, 6.81; Az, 15.90.

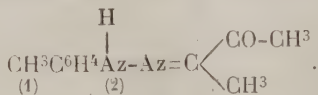
Monoparatoluyldrazone du diacétyle
(Monoparatoluyldrazone de la butane-dione-2.3)



Afin de généraliser l'action de la méthylacétylacétone sur les chlorures diazoïques, j'ai recommencé l'opération précédente, en substituant au chlorure de diazobenzène une quantité équimoléculaire de diazoparatoluylole. Comme on devait s'y attendre, les résultats ont été tout à fait comparables aux précédents. Après addition au chlorure diazoïque d'acétate de soude en excès, de méthylacétylacétone en quantité équimoléculaire, on observe comme précédemment, la formation d'un précipité cristallin au bout de 24 heures. Après purification par dissolution dans l'alcool et cristallisation, on obtient de petits cristaux jaunâtres fusibles à 119-120°. Pas plus que la phényldrazone du diacétyle, elle n'est susceptible de se transformer en un isomère par l'action du chlorure de benzoyle, de l'anhydride acétique et, d'une façon générale, des agents d'isomérisation.

Analyse. — Trouvé : C, 69.34 et 69.63; H, 7.39 et 7.43; Az, 14.84 et 14.66 — calculé pour $C^{11}H^{14}Az^2O$: C, 69.47; H, 7.36; Az, 14.73.

Monoorthotoluyldrazone du diacétyle.
(Monoorthotoluyldrazone de la butane-dione-2.3)

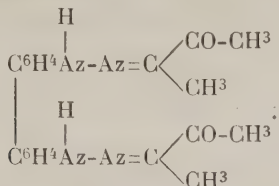


Ce corps se prépare comme le précédent, en faisant réagir 11^{gr},40 de méthylacétylacétone en solution acétique sur un dixième de molécule de chlorure de diazoorthotoluylole. Après cristallisation,

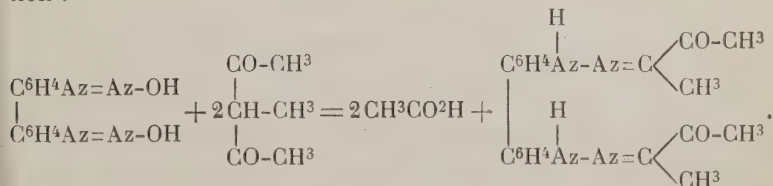
le corps se présente sous la forme de cristaux d'un jaune très clair fondant à 130-131°.

Analyse. — Trouvé : C, 69.57; H, 7.52; Az, 14.44 — calculé pour $C^{11}H^{14}Az^2O$: C, 69.47; H, 7.36; Az, 14.73.

Diphényldihydrazone-3 du diacétyle.
(Diphényldihydrazone-3-butanone-2)



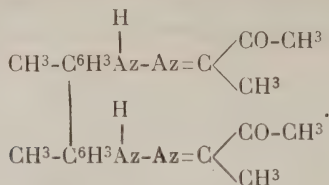
Il était intéressant de savoir si la réaction de la méthylacétylacétone, qui réussit si bien avec les chlorures diazoïques, se produirait avec les chlorures tétraoïques. 9^{gr},40 de benzidine sont dissous dans 25 cc. d'acide chlorhydrique et 500 cc. d'eau distillée. Après refroidissement, le chlorhydrate de benzidine est diazoté par addition de 100 cc de solution normale de nitrite de soude, en ayant soin de maintenir le liquide acide constamment à zéro. Le chlorure de tétrazodiphényle, amené en solution acétique, est alors versé peu à peu dans une sol. alcoolique de méthylacétylacétone maintenue à zéro. Le liquide devient laiteux et laisse déposer, au bout de plusieurs heures, un précipité rougeâtre très impur. En faisant cristalliser plusieurs fois dans la nitrobenzine bouillante ou dans l'aniline, on obtient des petits cristaux rougeâtres fondant à 283-284° et qui présentent bien la composition de la diphényldihydrazone-3 du diacétyle, dont la formation s'explique par la réaction :



Ici, le mode opératoire n'est pas indifférent, car si l'on verse la méthylacétylacétone dans le chlorure tétraoïque dissous dans l'eau acidulée par l'acide acétique, on obtient des précipités très colorés, qui sont probablement des dérivés cycloformazyliques, qu'il est impossible d'obtenir à l'état de pureté, vu leur insolubilité dans les dissolvants généraux.

Analyse. — Trouvé : C, 68.31 et 68.41 ; H, 6.17 et 6.32 ; Az, 15.70 et 15.89 — calculé pour $C^{20}H^{22}O^2Az^4$: C, 68.57 ; H, 6.28 ; Az, 16.00.

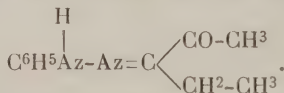
o.-Ditolyldihydrazone-3 du diacétyle.
(*o.-Ditolyldihydrazone-3-butanone-2*)



Ce corps se prépare comme la dihydrazone précédente, en remplaçant simplement 9^{sr},40 de benzidine par 11^{sr},60 de tolidine. Le précipité rouge-brun obtenu, après lavage et dessiccation, est très impur et ne s'obtient cristallisé qu'après plusieurs dissolutions dans l'aniline bouillante et reprise du précipité par le même dissolvant chaud. Il se présente sous la forme d'aiguilles rouges écarlates, fondant à la température de 240-242°. Sa production s'explique par l'action de deux molécules de méthylacétylacétone, sur une molécule de chlorure de tétrazoditolyte, avec élimination d'acide acétique.

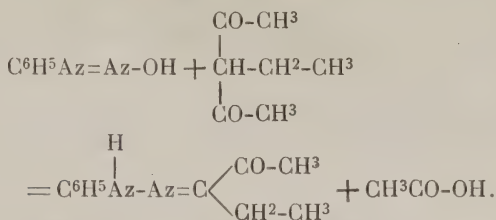
Analyse. — Trouvé : C, 69.97 et 69.93 ; H, 7.02 et 6.94 ; Az, 14.71 et 14.65 — calculé pour $C^{22}H^{26}Az^4O^2$: C, 69.84 ; H, 6.87 ; Az, 14.81.

Monophénylhydrazone du propionylacétyle.
(Monophénylhydrazone de la pentane dione-2.3)



Tous les exemples précédents ont montré que, dans la réaction de la méthylacétylacétone sur les différents chlorures diazoïques, le groupe méthyle fixé au carbone central de l'acétylacétone restait fixé à ce dernier, en même temps qu'il y avait élimination d'une molécule d'acide acétique. Si l'éthylacétylacétone réagit de la même façon sur les diazoïques, le corps résultant sera l'hydrazone d'une nouvelle dicétone, le propionylacétyle. 100 cc. de chlorhydrate d'aniline normale sont diazotés par la méthode habituelle, additionnés ensuite d'acétate de soude en excès, puis d'éthylacétylacétone. Quelques heures après, on constate que le

fond du vase à précipité est recouvert d'un liquide huileux qui, séparé du reste du liquide, se prend en masse cristalline au bout de peu de temps. Après dissolution dans l'alcool et cristallisation, on obtient des cristaux de couleur jaune, fondant à 117°, et qui ont la composition du corps cherché :

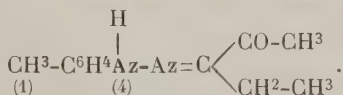


Ce corps a déjà été préparé par Japp et Klingemann (1), en partant de l'éthylacétoacétate d'éthyle et du chlorure de diazobenzène, et le point de fusion trouvé par cet auteur est bien 117°. En faisant réagir la phénylhydrazine sur ce corps, le même auteur a obtenu une dihydrazone identique à celle que l'on peut isoler, en partant directement du propionylacétyle et de la phénylhydrazine. Cette dernière réaction établit donc la constitution du produit fondant à 117° et, par suite, de celui que j'ai préparé par une voie différente. Ainsi l'éthylacétylacétone réagit sur le chlorure de diazobenzène comme le dérivé méthylé de l'acétylacétone et ne paraît pas avoir plus de tendance à former un azoïque mixte, puisque l'élimination du groupe acétyle se fait en solution acétique.

Analyse. — Trouvé : C, 69.46 et 69.57 ; H, 7.56 et 7.45 ; Az, 14.87 et 14.62 — calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}$: C, 69.47 ; H, 7.36 ; Az, 14.73.

Monoparatoluyllhydrazone-3 du propionylacétyle.

(Monoparatoluyllhydrazone-3 de la pentane dione-2.3)



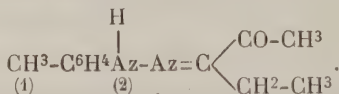
Elle s'obtient sans difficulté comme le corps précédent, en faisant réagir en solution acétique une molécule de chlorure de diazoparatoluyle sur une molécule d'éthylacétylacétone. La seule différence consiste en ce que la réaction est un peu plus lente, la

(1) Francis JAPP et KLINGEMANN, *D. ch. G.*, 1888, s. 21, p. 549.

solidification de l'huile ne se produisant qu'au bout de deux ou trois jours. Par contre, si on l'agite avec de la soude étendue, elle se prend immédiatement en masse. Il suffit alors de dissoudre dans l'alcool et de faire cristalliser pour obtenir des petits cristaux de couleur orangée, fondant à 137-138°.

Analyse. — Trouvé : C, 70.67 et 70.72; H, 8.04 et 7.91; Az, 13.85 — calculé pour $C^{12}H^{16}Az^2O$: C, 70.58; H, 7.84; Az, 13.72.

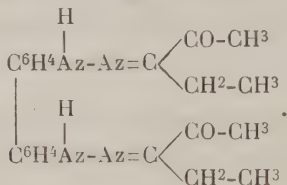
Monoorthotolulylhydrazone-3 du propionylacétyle
(Monoorthotolulylhydrazone-3 de la pentane dione-2.3)



La préparation de ce corps n'offre rien de particulier. Après cristallisation dans l'alcool, on recueille des petits cristaux de couleur jaune pâle, fondant à 58-60°.

Analyse. — Trouvé : C, 70.46; H, 7.92; Az, 13.71 — calculé pour $C^{12}H^{16}Az^2O$: C, 70.58; H, 7.84; Az, 13.72.

Diphényldihydrazone-3 du propionylacétyle.
(Diphényldihydrazone-3 de la pentane dione-2.3)



9^{gr},20 de benzidine sont dissous dans 50 cc. d'acide chlorhydrique et 500 cc. d'eau. Après diazotation et addition à la solution de chlorure de tétrazodiphényle d'acétate de soude en excès, on verse cette dernière dans 6^{gr},45 d'éthylacétylacétone dissoute dans 200 cc. d'alcool. Le liquide, maintenu à zéro, devient laiteux et laisse, au bout de quelques heures, déposer un précipité rouge, semi liquide, qui se prend en masse peu de temps après. Après plusieurs cristallisations dans la nitrobenzine ou l'aniline, on finit par obtenir des cristaux de couleur rouge, fondant à 292-294°, insolubles dans tous les dissolvants usuels.

Analyse. — Trouvé : C, 69.75 et 69.94; H, 6.99 et 6.97; Az, 14.77 et 14.63 — calculé pour $C^{22}H^{26}Az^4O^2$: C, 69.84; H, 6.87; Az, 14.81.

N° 54. — Sur la recherche des acides gras dans les eaux contaminées; par M. H. CAUSSE.

Les origines des acides gras que l'on est susceptible de rencontrer dans les eaux contaminées sont nombreuses. Ils proviennent de l'apport direct ou de l'infiltration des eaux ménagères ou d'égouts, des eaux résiduelles de certaines industries telles que les savonneries, les margarineries et les blanchisseries; à cette liste, il convient d'ajouter le dédoublement des matières albuminoïdes (A. Gautier) sous l'influence de la vie anaérobie.

La présence des acides gras est considérée, à juste titre, comme un signe de contamination; toutefois, les nombreux auteurs qui se sont occupés de l'analyse de l'eau tant au point de vue chimique qu'hygiénique, ont attaché peu d'importance à ce sujet. Confondue avec l'examen de la matière organique des eaux, la recherche et le dosage des acides gras n'a pas été à notre connaissance l'objet d'une étude spéciale.

Cependant on sait que certaines eaux abandonnent peu ou point de carbonate calcique par l'ébullition (Schlœsing), que la quantité de chaux et de magnésie qu'elles renferment est souvent supérieure à celle qu'exigerait la saturation des acides carbonique, chlorhydrique, nitrique et sulfurique contenus dans ces mêmes eaux et que des métaux tels que le fer et même des métalloïdes comme le soufre y sont occlus. Ces faits s'expliquent par la présence des acides gras et sont la conséquence des combinaisons organiques que forment ces acides avec les métaux ou les métalloïdes.

Extraction.

Les acides gras ont été isolés de l'eau par un procédé fondé sur l'insolubilité des sels barytiques. Ces composés sont, ou bien soumis à la distillation (*a*), et dans le liquide distillé on recherche les acides gras comme il sera dit plus loin; ou bien on les transforme en sels sodiques, d'où les acides gras sont dégagés et repris par un dissolvant convenable (*b*).

Le choix de l'un des deux procédés dépend du point de vue auquel on se place. Pour la recherche qualitative, on adoptera la méthode par distillation qui est une opération rapide et très suffisante; pour la détermination quantitative, on préférera la transformation en sels sodiques suivie des traitements ultérieurs.

On mesure un volume d'eau variant de 2 à 5 litres, on ajoute

par litre 25 cc. d'un mélange à volumes égaux d'eau de baryte saturée et de chlorure de baryum $1/5^e$, on bouche, on agite, on abandonne au repos; du liquide se sépare un précipité floconneux qui se dépose au bout de deux heures, par des agitations ménagées, on détache la portion fixée aux parois du vase; lorsque le précipité est réuni et le liquide clair, on décante, on reçoit le précipité dans un vase et on le lave à l'eau distillée pour enlever le chlorure de baryum. On obtient une masse cristalline colorée par l'oxyde de fer, et de composition complexe, représentée par les combinaisons des acides gras avec la baryte, par du sulfate, du carbonate, du phosphate de cette base, de la chaux, de la magnésie et de l'oxyde de fer; on la traite comme il a été dit.

a) *Par distillation.* — Le précipité lavé est introduit dans un ballon tubulé avec 10 fois son volume d'eau, on acidule fortement par l'acide sulfurique et phosphorique. On distille dans le vide avec rentrée d'air, qui doit être suffisante pour entraîner les vapeurs d'acides gras et maintenir le précipité en suspension, tout en laissant dans l'appareil une dépression notable. Lorsque l'on a obtenu en produit distillé le quart du volume primitif, on arrête l'opération, on laisse refroidir et pénétrer l'air, on recommence ensuite une seconde distillation, pour recueillir environ un volume de liquide égal au précédent. Généralement, ces deux distillations suffisent pour entraîner les acides gras; on s'assure d'ailleurs qu'il en est ainsi en essayant le distillatum avec le sous-acétate de plomb.

Les eaux pures donnent un liquide clair et limpide; avec les eaux contaminées, il est plus ou moins laiteux.

A une portion du liquide on ajoute une goutte de sous-acétate de plomb; les eaux pures se comportent comme l'eau distillée, et ne sont ni troublées, ni précipitées; les eaux impures donnent un louche, ou un précipité soluble dans l'acide acétique, suivant le degré de contamination. Le sous-acétate de plomb doit être versé avec précaution, le précipité étant soluble dans un excès.

Le chlorure de baryum ammoniacal conduit au même résultat.

Une autre portion est épuisée par le chloroforme ou l'éther, l'évaporation du dissolvant laisse une masse cristalline plus ou moins abondante.

Cette méthode est très sensible, j'ai suivi pendant une année les fluctuations de l'eau du Rhône en matières grasses. Lorsque le fleuve est clair et coule à plein lit comme cela arrive au printemps, au moment de la fonte de la glace, le trouble et le précipité sont insignifiants; lorsque le niveau d'eau baisse, soit à la suite de

fortes gélées ou des chaleurs, la proportion augmente considérablement du fait de la concentration.

b) *Par transformation des sels sodiques.* — Le précipité barytique est versé dans un becherglass et additionné de deux fois son volume de carbonatesodique au $1/5^e$; on chauffe au bain d'eau bouillante en agitant fréquemment; le dépôt se décolore, une partie du fer passe en solution avec les acides gras; après une heure de chauffe, on décante le liquide sur un petit filtre, on traite le résidu une seconde fois par le carbonate alcalin étendu de son volume d'eau, on réunit les parties filtrées que l'on neutralise et acidifie fortement par l'acide phosphorique; on épuise ensuite par le chloroforme pur. Le solvant organique est, après séparation complète, soutiré, filtré et évaporé; le résidu est redissous dans un volume de dissolvant aussi faible que possible, qui est évaporé dans un verre de montre taré, puis pesé. On obtient après dessiccation de la matière une masse cristalline butyreuse, très peu odorante, à point de fusion variable $40-60^o$, présentant sous une certaine épaisseur une couleur jaunâtre. Examinée au microscope, elle est constituée par un amas d'aiguilles cristallines, groupées en houppes semblables aux cristallisations de beurre altéré. Si l'on maintient le verre de montre quelque temps à 100^o , une partie est volatilisée et le résidu se compose de cristaux aux formes variables, mais on y distingue particulièrement des aiguilles prismatiques, semblables à celles qui donnent les acides de la graisse de bœuf.

La proportion d'acides gras est, toutes choses égales, éminemment variable; en règle générale elle est fonction de la dilution. Sous ce rapport, les eaux sont aussi impures en hiver, au moment des fortes gelées, que dans la période de sécheresse; le maximum de pureté a lieu au printemps.

Le Rhône fournit en hiver une moyenne de $0^{mgr},6$, en été lorsque le fleuve est très bas jusqu'à 1 milligr., au printemps $0^{mgr},2$ à 3 milligr. au litre.

Relation des acides gras avec la contamination.

Les acides gras ne sont pas nuisibles par eux-mêmes lorsque leur proportion est voisine de 1 milligr. par litre, leur influence sur les qualités de l'eau est peu sensible.

Ces eaux recolorent lentement et imparfaitement le violet sulfureux et donnent avec le paradiazobenzène une faible coloration jaune. Mais il en est tout autrement lorsque la quantité augmente,

le taux d'oxygène en dissolution baisse et en même temps disparaissent les réactions des eaux pures. En hiver, les choses semblent rester stationnaires et se borner à l'existence de la matière organique ou de ses produits d'hydrolyse. Lorsque survient l'été, les bactéries qui ont besoin d'un peu de chaleur pour vivre et se développer commencent leur œuvre, et l'on voit apparaître dans ces eaux les composés sulfurés organiques ou métalliques en même temps que se déclarent les épidémies. J'ai d'ailleurs insisté à plusieurs reprises sur l'apparition périodique des dérivés sulfurés, leurs relations avec l'éclosion de la fièvre typhoïde, en me basant sur les indications fournies par le paradiazobenzène-sulfonate de sodium.

N° 55. — Contribution à l'étude des hydrogénases; nouveau cas d'hydrogénation diastasique; par M. M.-Emm. POZZI-ESCOT.

M. J. de Rey-Pailhade a montré en 1888 qu'il était possible d'extraire des tissus vivants une substance active réductrice, agissant sur le soufre en poudre et le transformant en hydrogène sulfuré. De ce fait, M. de Rey-Pailhade, a conclu à l'existence d'une diastase nouvelle qu'il appela *philothion*. En raison de son pouvoir hydrogénant vis-à-vis du soufre cette diastase devait constituer le premier terme d'une classe nouvelle : les hydrogénases.

Le travail de M. de Rey-Pailhade ne reçut aucun crédit et fut vivement attaqué, jusqu'au moment où M. Gabriel Bertrand découvrit les oxydases, rendant par cela même plausible l'existence de diastases de réduction. M. Duclaux, cite les travaux de M. de Rey-Pailhade dans son grand *Traité de Microbiologie*; mais cette citation seule a suffi pour faire naître, en Italie notamment, de vives critiques.

Il faut reconnaître en effet que l'hydrogénation du soufre, telle que la pratiquait M. de Rey-Pailhade, tombait sous le coup de critiques sérieuses. Ce savant n'a en effet jamais dosé les quantités d'hydrogène sulfuré donné par une quantité fixe d'hydrogénase; il s'est contenté de déceler le dégagement de ce gaz par une feuille de papier plombique. Or on sait que la levure de bière dégage normalement de l'hydrogène sulfuré en petite quantité, il n'en a pas fallu davantage pour faire nier une hydrogénation directe.

Nous avons préparé l'hydrogénase de M. de Rey-Pailhade, sui-

vant les excellents conseils qu'il a bien voulu nous donner : on traite 100 gr. de levure de bière, contenant 25 0/0 d'humidité par 100 cc. d'alcool à 60° B, on agite fréquemment et on filtre au bout de 36 heures. C'est ce filtratum ainsi obtenu qui nous a servi dans les expériences suivantes; nous avons vérifié qu'il n'y avait aucun avantage à isoler plus complètement la diastase.

Dans une première série d'expériences nous avons mesuré le dégagement d'hydrogène sulfuré produit par hydrogénation directe. On a opéré de deux façons différentes, d'abord en mesurant le volume gazeux (on admettait qu'il ne se dégagait que de l'hydrogène sulfuré, ce qui n'est pas tout à fait exact); puis dans d'autres essais, on faisait agir le gaz dégagé sur une solution titrée d'iode, et de la diminution du titre on concluait au volume d'hydrogène sulfuré formé.

1^{er} essai. — On opère sur 50 cc. de solution d'hydrogénase en présence d'un excès de soufre, à la température ordinaire, on a obtenu :

En 30 minutes	3 ^{cc}	(moyenne de 5 essais).
En 50 —	5	—

2^e essai. — On opère sur 150 cc. de solution d'hydrogénase, maintenue à 35° au bain-marie; le volume de gaz formé étant balayé par un courant d'azote et lavé dans une série de tubes laveurs en présence d'une solution titrée d'iode; on a obtenu en 2 heures, en présence d'un excès de soufre une réduction équivalente à 49 cc. d'hydrogène sulfuré.

On a vérifié, dans une série d'essais témoins que 100 cc. de la solution hydrogénante employée, ne dégagèrent pas à 35°, et en l'absence de soufre libre, une quantité de gaz réducteurs supérieurs à 0^{cc},6. Il s'agit donc bien d'une action hydrogénante active.

Cependant nous nous sommes demandé s'il y avait là de quoi établir une certitude en faveur de l'existence des hydrogénases et dans le but de donner une base plus probante à celle-ci nous avons cherché à réaliser de nouvelles hydrogénations plus typiques. Nous avons mis en œuvre quatre autres métalloïdes : le sélénium, le tellure, le phosphore et l'arsenic. Le mode opératoire a été le suivant :

5 décigr. de chacun de ces métalloïdes ont été mis en présence de 50 cc. de solution hydrogénante dans de petits flacons, de façon à les remplir aux 4/5. On a agité le tout pendant 6 heures, au

bout de ce laps de temps, on a constaté une hydrogénation très sensible en présence du sélénium et du phosphore, nulle ou presque nulle avec l'arsenic et le tellure. L'hydrogénation avec le sélénium est devenue très manifeste au bout de 24 heures. Jusqu'ici, aucun dosage de ce gaz n'a été fait; on s'est contenté de le caractériser. Le sélénium employé était du sélénium précipité, de même pour le tellure; le phosphore était la modification rouge, et l'arsenic, le métalloïde du commerce réduit en poudre. Il est évident que la simple constatation de ces nouveaux cas d'hydrogénation, constitue à elle seule une véritable certitude à l'appui de l'existence des hydrogénases (1); cette certitude est doublée par les dosages d'hydrogène sulfuré qui précèdent.

M. de Rey-Pailhade a montré que les oxydases et les hydrogénases sont des antagonistes; il a établi expérimentalement que dans l'action réciproque des oxydases sur les hydrogénases il y a destruction de l'hydrogénase. Nous avons repris cette partie de l'étude de M. de Rey-Pailhade et nous sommes arrivé à montrer expérimentalement, que non seulement cette action destructive s'exerce vis-à-vis des hydrogénases, mais qu'elle est réciproque. En présence d'un excès notable d'hydrogénase, la diastase oxydante est détruite, ou tout au moins devient inactive : il n'a pas été vérifié si le liquide pouvait permettre de faire ultérieurement de la zymogénèse.

Nous avons utilisé dans ces essais, d'une part une solution d'hydrogénase préparée comme nous l'avons vu, et d'autre part, une solution d'oxydase, de malo-oxydase, extraite de pommes présentant à un haut degré la réaction au gaïac, dont on avait provoqué l'exsudation cellulaire, par broyage et macération à la glycérine; la malo-oxydase a été précipitée par l'alcool et redissoute dans l'eau. La grande difficulté était d'avoir une donnée sur le pouvoir diastasique des deux solutions utilisées afin de pouvoir mettre à coup sûr un excès de l'une ou l'autre diastase; la méthode empirique utilisée a consisté à admettre pour les deux diastases une proportionnalité entre la masse active absolue, à la quantité d'action produite dans un temps donné et à évaluer expérimentalement cette quantité d'action; on a établi ensuite une relation empirique entre les données obtenues en admettant pour l'oxydase la formule RO et pour l'hydrogénase la formule RH^2 . Enfin il a été implicitement admis que la diastase subit d'abord l'action qu'elle

(1) « Elles mettent tout à fait le philothion dans la classe des hydrogénases ».
(J. de Rey-Pailhade.)

fait subir, ce qui est rien moins que problématique. On voit facilement qu'il a été difficile de réaliser des conditions expérimentales rigoureuses; d'autre part, il ne faut pas oublier que l'oxydase, se régénérant plus facilement que l'hydrogénase, présente une grande résistance à l'action de celle-ci.

Nous voyons dans cette action réciproque des oxydases sur les hydrogénases, matière à donner une explication de la destruction de l'oxydase dans la fermentation vinaire. L'expérience a en effet montré que pendant la fermentation la plus grande partie de l'œno-oxydase naturelle (Martinaud) est détruite et que par fermentation un vin cassable peut être rendu stable (Henri Alliot). Or dans la fermentation se trouvent en présence l'oxydase et l'hydrogénase provenant soit du fruit, soit de la levure qui la laisse exsuder facilement. Enfin cette hydrogénase peut donner et donne certainement, témoin les vins sentant l'hydrogène sulfuré, un dégagement d'hydrogène sulfuré avec le soufre libre qui se trouve dans toute cuve de fermentation vinaire; ce gaz détruit activement les oxydases.

En résumé, nous avons établi :

1° Que le philothion de M. de Rey-Pailhade, donne un notable dégagement d' H^2S en présence de soufre libre;

2° Que ce philothion hydrogène sensiblement le sélénium et le phosphore;

3° Que l'action des hydrogénases sur les oxydases comporte une réciproque, qui avait échappé à M. de Rey-Pailhade;

4° Que cette dernière expérience permet une explication plausible de la destruction de l'œno-oxydase pendant la fermentation vinaire.

(Travail fait aux laboratoires de recherches scientifiques et industrielles de M. Georges Jacquemin, à Malzéville.)

N° 56. — Quelques expériences de cours;

par M. F. BODROUX.

Les combinaisons des corps solides entre eux, ne s'effectuent presque jamais à la température ordinaire par simple contact. En général, il faut faire intervenir une énergie étrangère, quelquefois cependant l'addition d'une petite quantité d'un liquide susceptible ou non de dissoudre l'une des substances en présence suffit simplement pour déterminer la réaction. L'expérience du volcan de Lemery en est un exemple classique.

Mais cette expérience demande un certain temps avant de s'amorcer, même lorsque l'on arrose le mélange de soufre et de fer avec de l'eau tiède. Cette lenteur de la réaction qui ne présente aucun inconvénient dans un laboratoire, est au contraire très désagréable pendant un cours, où le temps est mesuré au professeur. C'est pourquoi, je crois devoir signaler les expériences suivantes qui, se passant d'une manière analogue, ont l'avantage d'être d'une réalisation instantanée.

1° On mélange intimement de la limaille de magnésium sèche avec son poids d'iode pulvérisé, de façon à obtenir une poudre bien homogène. Il ne se produit aucune action entre les deux éléments, mais si sur le mélange on fait tomber quelques gouttes d'eau, chacun d'elles détermine une violente réaction à l'endroit touché. Il se forme de l'iodure de magnésium et le dégagement de chaleur qui se produit est tel qu'une partie de l'iode est volatilisé.

2° Tout se passe de la même façon quand on emploie un mélange de 2 parties d'iode et d'une partie de poudre de zinc.

3° Mais l'expérience la plus brillante s'effectue au moyen de l'aluminium. On mélange intimement dans un mortier 6 gr. d'iode et 1 gr. d'aluminium en poudre, puis on verse sur la matière une goutte d'eau, immédiatement la réaction se déclare, il se dégage un torrent de vapeurs d'iode, puis le point touché s'enflamme et la combustion se propageant, le mélange brûle avec une flamme jaune. Le résidu est presque exclusivement formé d'alumine.

Dans une atmosphère humide cette poudre s'enflamme spontanément au bout d'un certain temps. Il en est de même lorsqu'on la met en contact avec des objets qui n'ont pas été complètement desséchés.

La réaction s'explique très bien de la manière suivante : la goutte d'eau détermine la formation d'iodure d'aluminium au point touché. Cette formation est accompagnée d'un dégagement de chaleur suffisant pour volatiliser l'iodure formé ; or la vapeur de ce composé est spontanément inflammable à l'air en produisant de l'alumine et en mettant de l'iode en liberté. La réaction se propageant de proche en proche, l'iodure d'aluminium qui prend naissance est immédiatement détruit, tout l'iode est volatilisé et tout le métal transformé en oxyde.

L'alcool et l'éther anhydres, déterminent comme l'eau, l'inflammation du mélange. Le benzène et le sulfure de carbone sont au contraire sans action sur lui.

Enfin la poudre précédente s'enflamme facilement au moyen d'un ruban de magnésium. Tout se passe comme précédemment le produit brûlant avec une flamme jaune, tout l'iode se dégageant à l'état de vapeur.

(Faculté des sciences de Poitiers.)

BIBLIOGRAPHIE

A. BÉHAL. *Traité de Chimie organique d'après les théories modernes. Deuxième édition.* — Paris, Octave Doin, éditeur.

A mesure que la science s'élargit et se développe, à mesure aussi que ses applications s'étendent, son exposition didactique, sous une forme claire et concise, devient plus laborieuse et plus difficile.

Il n'est en effet, aujourd'hui, pas facile de discerner exactement ce que, dans cet amas sans cesse renouvelé de découvertes, il convient de signaler dans un traité destiné à la fois de guide à la jeunesse et de document indicateur au chercheur.

Cette tâche, particulièrement ingrate en France, où le rôle des auteurs se borne, semble-t-il de plus en plus, à contribuer à la prospérité de leurs éditeurs, M. Béhal l'a néanmoins entreprise en publiant son beau *Traité de Chimie organique d'après les théories modernes*.

Cette seconde édition, faite dans le même esprit et sur le même plan que la première, en raison même des progrès réalisés depuis la publication de la première édition, qui ne date que de trois ans, renferme plus de faits, plus de documents sans toutefois que l'ouvrage soit plus volumineux.

Ce résultat a été acquis grâce à un choix très judicieux des méthodes qui ont été décrites et à l'adoption de caractères typographiques plus petits.

Comme dans la première édition, M. Béhal consacre d'abord plusieurs chapitres aux généralités comprenant les principales lois qui régissent la matière, l'établissement de la grandeur moléculaire et de la formule des corps, la fonction chimique, l'isomérisie, la stéréoisomérisie. Il étudie ensuite dans le premier volume les corps de la série grasse par ordre de fonctions, en passant mé-

thodiquement des composés à fonction simple aux molécules à fonctions multiples, pour terminer par les corps à fonctions complexes.

Le même ordre est adopté dans le second volume qui comprend la série cyclique.

Bien que ce traité soit en quelque sorte une œuvre de science pure, l'auteur s'est néanmoins attaché, quand le sujet le comporte, à faire ressortir les applications qui découlent de certaines découvertes. Le but et le cadre même de l'ouvrage ne se prétaient d'ailleurs pas à de longs développements sur ce chapitre, mais les indications sont suffisamment claires et précises pour que le lecteur puisse en entrevoir toute la portée.

En résumé, par la conception élevée de la matière envisagée, par le choix plein de discernement qui a présidé à l'élaboration des différents chapitres, par les documents nombreux et récents, avec indications de source, dont est émaillé l'ouvrage, enfin par le style sobre et précis dans lequel il est écrit, le traité de M. Béhal se recommande non seulement aux débutants mais encore aux chimistes de carrière qui, tout en s'étant orientés dans une série déterminée tiennent à cœur à rester au courant des faits les plus saillants de la science organique. A. HALLER, de l'Institut.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 11 AVRIL 1902.

Présidence de M. MOISSAN.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. CHAVANNE, agrégé, préparateur à l'Ecole normale ;

M. MOREAU (Hippolyte), pharmacien de 1^{re} classe, Rond-point de Longchamps.

Sont nommés membres non résidents :

M. FRÉBAULT (Paul), pharmacien de 1^{re} classe, 16, Grande-Allée, à Toulouse ;

M. BAUD (Achille), docteur ès sciences, à Marseille ;

M. VINCENT, ingénieur agronome, directeur de la station œnologique de la Haute-Garonne, 17, rue de Rémusat, à Toulouse.

Est proposé pour être membre résident :

M. NOMBLOT, 138, avenue Daumesnil, présenté par MM. MOISSAN et CHABRIÉ.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. DUFFOUR, pharmacien, 5, rue Saint-Pantaléon, à Toulouse, présenté par MM. SABATIER et LABORDE.

M. BOURDÈS, pharmacien, 4, rue de Metz, à Toulouse, présenté par MM. SABATIER et LABORDE ;

M. DELANNOY (Auguste), pharmacien de 1^{re} classe, 20, rue du Pré-Saint-Gervais, Paris, présenté par MM. HANRIOT et HÉBERT ;

M. PATRICE (Paul), pharmacie du Parc, à Vichy, présenté par MM. SABATIER et MAILHE ;

M. DE BATTILANA, ingénieur, rue Dutot, à l'Institut Pasteur, présenté par MM. MOISSAN et CHABRIÉ ;

M. CATTART (Paul), pharmacien de 1^{re} classe, 1, avenue de la Sablière, à Mons-en-Barœul (Nord), présenté par MM. HALLER et LAMBLING.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le Cinquantenaire scientifique de M. Berthelot;

Rapports du Jury international, rapport de M. Maurice Prud'homme;

Le Dictionnaire de chimie industrielle de MM. Villon et Guichard;

Les Annales de la brasserie et de la distillerie, de Fernbach;

La Revue médico-pharmaceutique, de Pierre Apéry;

Le Bulletin mensuel de l'Association des docteurs en pharmacie des universités de France;

Le Zeitschrift für farben und textil chemie.

M. BOUVEAULT indique le procédé employé par lui pour préparer la tétrachlorhydroquinone, réactif avantageux pour la caractérisation des acides gras.

Il emploie le chloranile commercial mélange de sels et de diverses quinones chlorées. Il les purifie par dissolution dans l'acide nitrique fumant et une distillation de quelques instants dans la vapeur d'eau. Les cristaux jaunes restant sont un mélange de trichloroquinone et de chloranite. En les dissolvant dans l'acide acétique et saturant la solution d'acide chlorhydrique on transforme le trichloroquinone en tétrachlorhydroquinone. Le produit ainsi obtenu oxydé par l'acide nitrique fumant fournit du chloranile pur; réduit par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique bouillant il donne la tétrachlorhydroquinone pure.

M. AUGER a étudié les hydrates et l'anhydride arséniques. Il a constaté que, loin de former les nombreux hydrates décrits jusqu'ici, l'acide arsénique ne forme que le composé $(\text{AsO}^4\text{H}^3)^2\text{H}^2\text{O}$ et l'hydrate obtenu par Joly $\text{As}^2\text{O}^7\text{H}^4\text{AsO}^3\text{H}$. Il lui a été impossible d'obtenir AsO^4H^3 , $\text{As}^2\text{O}^7\text{H}^4$ et AsO^3H décrits par Kopp. De plus, l'anhydride arsénique fondu n'est jamais pur et contient toujours de l'anhydride arsénieux en proportions variables, de 20 à 60 0/0 environ.

M. HALLER présente une note de M. Arnaud, sur l'acide taririque, et une note de M. J. Minguin, *Propriétés cristallographiques des benzyldène-méthyl- et éthylsalycilidène et anisalcamphres et leurs produits de réduction.*

M. MOISSAN en collaboration avec M. SMILES, a déterminé la formule du nouvel hydrure de silicium qu'ils ont découvert. C'est bien Si^2H^6 correspondant à l'éthane.

M. BÉHAL présente une note de M. Cardoso Pereira, *sur le coefficient d'impuretés des eaux-de-vie*, et une note de M. A. Collet, *Action de l'hydroxylamine sur quelques dérivés halogénés de la méthylphénylcétone*.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 21 MARS 1902.

Présidence de M. JULLARD, président.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. SISLEY, poursuivant ses études sur les théories de la teinture, a étudié comparativement l'extraction des matières colorantes acides au moyen de la soie et de divers dissolvants neutres.

Dans ses expériences M. Sisley s'est servi d'acides colorants purs dont il a décrit précédemment pour quelques-uns, le mode de préparation : acide libre de l'orangé 2, du ponceau cristallisé, du bleu carmin, de la chrysoïne, l'acide indigodisulfonique et l'acide picrique.

Des nombreuses expériences faites par M. Sisley, il ressort que l'extraction de ces acides colorants de leurs dissolutions aqueuses, au moyen de dissolvants non miscibles à l'eau tels que l'alcool amylique, le benzène, le toluène, l'éther, n'obéit pas aux lois des coefficients de partage de Berthelot et Jungfleisch ni au théorème de Nernst. Le coefficient de partage n'est pas indépendant des volumes relatifs des dissolvants et il est, en outre, un point de dilution de la solution aqueuse où, quelle que soit la quantité de dissolvant neutre employée, il n'y a plus partage, la couleur restant en totalité dissoute dans l'eau.

Ainsi, malgré que l'acide picrique soit huit fois et demie plus soluble dans le toluène que dans l'eau lorsque la dilution de la solution aqueuse dépasse 0,01 pour 100, ce dissolvant n'extraît plus trace d'acide picrique à la solution aqueuse.

Ce phénomène n'est pas particulier à l'acide picrique et au to-

luène ; tous les colorants acides en solution aqueuse et tous les dissolvants neutres essayés se comportent de même.

M. Sisley, en répétant ces expériences avec de la soie parfaitement bien décreusée, a observé le même phénomène. Que l'on ait affaire à des dissolvants neutres ou à de la soie, on observe que le coefficient de partage varie avec les volumes relatifs des dissolvants et qu'il n'est nullement en rapport avec la solubilité propre de la couleur dans les deux milieux ; il est, en outre, un point de dilution où le dissolvant non miscible ainsi que la soie ne peuvent extraire trace de matière colorante.

M. Sisley expose que ces phénomènes peuvent s'expliquer en admettant qu'il se forme des combinaisons moléculaires avec les dissolvants et le colorant, chacun des deux dissolvants ayant une action dissociante sur ces combinaisons. Il a réussi à préparer des combinaisons de ce genre avec un grand nombre de matières colorantes. La similitude d'action de la soie semblerait indiquer que la fixation du colorant est due à un phénomène analogue. M. Sisley signale plusieurs faits qui plaident en faveur de cette théorie nouvelle de la teinture et annonce qu'il poursuit des recherches dans le but d'élucider cette question.

Suivant M. Sisley, l'absence de coefficient de partage en liqueur très diluée pourrait également s'expliquer par la dissociation électrolytique, les deux actions pouvant s'exercer conjointement.

En examinant l'action des acides sur l'extraction des colorants acides, il a observé que les dissolvants neutres se comportent encore exactement comme la fibre : en liqueur très diluée et acide il n'y a plus partage, mais extraction totale de la couleur par la fibre ou le dissolvant ; la concentration augmentant, il s'établit un partage qui, même pour les solutions concentrées, est assez éloigné du rapport des solubilités dans les deux milieux.

D'autres corps tels que des sels, neutres ou alcalins, provoquent des phénomènes analogues. M. Sisley suppose que l'addition de ces corps favorise la formation de ces combinaisons moléculaires. Il se propose d'étudier cette question en ce qui concerne les fibres végétales et d'étendre le champ de ses recherches à l'extraction des colorants basiques, lesquels ne se comportent pas de même que les colorants acides.

M. FREHSE communique, au nom de M. Deiss, un procédé de dosage de la glycérine pure dans les glycérines brutes commerciales.

Le principe repose sur l'absorption de l'eau par un poids cons-

tant de glycérine et d'acide phénique pur mélangés, absorption qui est en raison directe du degré de concentration de la glycérine employée.

Pour opérer, on mélange, dans un matras de 100 cc. environ, 10 gr. de glycérine à essayer et 6 gr. d'acide phénique pur cristallisé, préalablement fondu, puis on laisse refroidir. On remplit ensuite une burette de MOHR, à diamètre étroit, de la liqueur d'essai (acide phénique pur cristallisé 50 gr., eau distillée 1000 gr., agiter jusqu'à dissolution); on fait tomber le liquide de la burette dans le matras avec précaution jusqu'à trouble blanc laiteux disparaissant par l'agitation; à partir de ce moment, on ajoute la liqueur d'essai, goutte à goutte, en agitant chaque fois, jusqu'à trouble persistant et prononcé; il suffit de deux gouttes au plus pour obtenir ce résultat.

En opérant sur de la glycérine anhydre pure à 100 0/0, il faudra employer 28^{cc}, 15 de liqueur d'essai. En répétant cette expérience avec des glycérines de titres connus, on constate que le nombre de divisions de la burette diminue avec le titre de la glycérine, et qu'une diminution de 1 0/0 dans ce titre correspond à une diminution de 0,39 de la liqueur d'essai; autrement dit, une glycérine à 99 0/0 n'exigera plus que 27^{cc}, 76 de liqueur d'essai, et ainsi de suite; le chiffre de 0,39 est invariable et a été obtenu par la moyenne d'un grand nombre d'expériences à la même température.

La présence des matières extractives salines et colorantes n'influence pas les résultats. *La solubilité de l'acide phénique en présence de l'eau dépend uniquement de la glycérine.*

Le dosage des glycérines brutes peut donc se faire facilement par ce procédé, et donne des résultats très exacts; il n'en est pas de même de la plupart de ceux actuellement en usage, tels que la transformation de la glycérine en triacétine, réduction par l'acide chromique, ou évaporation, etc.

M. CAUSSE prend date au nom de son élève, M. Chaumeille, pour un procédé de dosage de la glycérine basé sur l'oxydation de ce corps par l'acide iodique. Cette oxydation a lieu d'après l'équation suivante :



Le titrage de l'iode dégagé donne la quantité de glycérine pure oxydée.

On distille dans un ballon 0 gr. 10 de glycérine, 25 cc. d'acide sulfurique, 2 gr. d'acide iodique et on recueille l'iode dans une so-

lution titrée d'hyposulfite de soude. On rajoute de l'eau à deux reprises différentes pour faciliter le dégagement de l'iode.

Pour les glycérines industrielles qui renferment du chlorure de sodium, il faut introduire un facteur de correction. On détermine celui-ci en titrant le chlore dans la glycérine.

Ce procédé a été appliqué avec succès au dosage de la glycérine dans les glycérophosphates.

M. SISLEY lit son rapport sur la candidature de M. Poquillon qui est adoptée à l'unanimité.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 57. — Remarques sur les oxydes de molybdène; par M. Marcel GUICHARD.

Dans le mémoire que j'ai publié sur les oxydes de molybdène (1), j'ai admis, après Bucholz, Berzelius, Rammelsberg, etc., que l'oxyde rouge de molybdène était du bioxyde hydraté.

Dans un travail publié en janvier 1901, M. Peter Klason (2) attribue à l'oxyde rouge la composition $\text{Mo}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$. En admettant cette conclusion, il n'y aurait donc plus d'oxyde hydraté correspondant au bioxyde anhydre.

Il faut noter que l'oxyde rouge hydraté n'a pas encore été isolé à l'état de pureté, qu'il renferme toujours du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide molybdique, et que dans sa préparation, on ne s'est jamais préoccupé d'éviter son oxydation par l'air.

Je pense donc qu'il y a lieu de reprendre l'étude de l'oxyde rouge de molybdène de façon à l'obtenir parfaitement pur et à en faire l'analyse complète en dosant le métal, l'oxygène et l'eau : j'ai entrepris des expériences sur cette question.

Dans un autre mémoire (3), M. Peter Klason décrit plusieurs oxydes bleus de molybdène de formules $\text{Mo}^2\text{O}^3\text{24MoO}^3\text{24H}^2\text{O}$ et $\text{Mo}^2\text{O}^3\text{18MoO}^3\text{21H}^2\text{O}$, obtenus en laissant s'oxyder à l'air pendant quelques heures ou quelques mois, le chlorure de molybdényle et

(1) Thèse présentée à la Faculté des sciences. Paris, décembre 1900.

(2) *D. ch. G.*, t. 34, p. 148.

(3) *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 158.

d'ammoniaque. Il pense que les oxydes bleus ne sont pas des molybdates, mais des acides complexes analogues à l'acide phosphomolybdique.

Plus récemment, M. Baillhache a préparé, par doubles décompositions entre le sulfate $\text{Mo}^2\text{O}^5\text{SO}^3$ ou $\text{M}^2\text{O}^3\text{SO}^4$ et des molybdates de baryum, plusieurs combinaisons bleues auxquelles il a donné des formules $\text{Mo}^2\text{O}^3\text{MoO}^4\text{H}^2\text{O}$ et $(\text{Mo}^2\text{O}^3)^2\text{Mo}^2\text{O}^{24}\text{H}^2\text{O}$. Il pense qu'il y a toute une série d'oxydes bleus correspondant aux molybdates de baryum.

Il y aurait donc aujourd'hui au moins cinq oxydes bleus de formules différentes.

Plusieurs d'entre elles correspondent à des compositions très voisines; c'est ainsi que l'oxyde bleu $\text{M}^2\text{O}^3\text{MoO}^4\text{H}^2\text{O}$ de M. Baillhache renferme une moyenne de 68,57 0/0 de métal et que celui que j'ai décrit renferme en moyenne 68 0/0.

Les autres oxydes renferment moins de métal et plus d'oxygène. Or il est visible que, dans la préparation de ces derniers, on n'a pas cherché à éviter la présence d'acide molybdique en excès ou l'oxydation par l'air.

Dans de nombreuses expériences que j'ai faites, j'ai obtenu souvent des échantillons d'oxyde bleu de compositions différentes, je n'ai retenu définitivement que les méthodes de préparation donnant un oxyde de composition constante, exempt d'acide molybdique et fait à l'abri de l'air.

L'existence de plusieurs oxydes bleus de molybdène ne peut être admise que si l'on trouve entre ces différents oxydes des différences dans les propriétés physiques ou chimiques : les variations dans la composition centésimale de ces composés devant être le plus souvent attribuées, à la présence d'acide molybdique dans l'oxyde préparé.

Les travaux que j'ai cités apportent d'ailleurs des modes nouveaux et intéressants de formation de l'oxyde bleu, mais je crois que toutes ces formations conduisent à un composé unique, identique avec celui dont j'ai donné l'étude détaillée. La pluralité des oxydes bleus de molybdène ne paraît donc pas démontrée.

On peut d'ailleurs donner à l'oxyde bleu de molybdène plusieurs formules différentes suivant qu'on veut schématiser tels ou tels modes de formation, telles ou telles propriétés, pourvu que ces formules correspondent toutes à une même composition centésimale.

J'ai donné à l'oxyde bleu de molybdène la formule d'un molybdate d'oxyde de molybdène parce qu'il se comporte en toutes

circonstances comme un molybdate d'oxyde de molybdène et non comme un composé complexe analogue à l'acide phosphomolybdique.

N° 58. — Sur la condensation des carbures acétyléniques vrais avec l'aldéhyde formique : Méthode générale de synthèse d'alcools primaires à fonction acétylénique ; par MM. Ch. MOUREU et H. DESMOTS.

Pendant longtemps, le seul alcool acétylénique connu a été l'alcool propiolique $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$, premier terme de la série, qui fut découvert en 1878 par Henry en traitant par la potasse l'alcool allylique bromé (1). Tout dernièrement le phénylacétylène a été combiné avec quelques acétones par M. Nef (2) et par MM. Favorsky et Skosarewsky (3) ; les composés ainsi produits doivent être envisagés comme des alcools tertiaires à fonction acétylénique.

Nous avons trouvé, dans la condensation des carbures acétyléniques vrais $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ avec l'aldéhyde formique CH_2O , une méthode de synthèse très simple des alcools primaires acétyléniques $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Nos expériences ont porté sur 3 carbures, l'œnanthyldène (heptène-1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)^4-\text{C}\equiv\text{CH}$, le caprylidène (octène-1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)^5-\text{C}\equiv\text{CH}$, et le phénylacétylène $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$.

Après une multitude d'essais infructueux, pratiqués soit à chaud soit à froid, avec la solution commerciale de formol et les carbures à l'état libre, en présence d'agents de condensation variés (potasse, acide chlorhydrique, acide sulfurique, chlorure de zinc), nous avons été conduits à tenter de faire réagir sur les carbures sodés le polymère solide $(\text{CH}_2\text{O})^n$ connu sous le nom de trioxyméthylène. Les expériences ont pleinement réussi.

L'opération consiste essentiellement à mettre en contact le carbure sodé et le trioxyméthylène en présence d'éther absolu, et à décomposer ensuite par l'eau le produit brut de la réaction.

L'analyse montre que les nouveaux corps obtenus résultent de l'addition pure et simple des éléments de l'aldéhyde formique CH_2O à ceux des carbures $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$.

Leur constitution découle immédiatement de cette remarque

(1) *Ann. scient. de Bruxelles.*

(2) *Ann. Lieb.*, t. 308, p. 281.

(3) *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 32, p. 652.

qu'ils ne précipitent pas par les réactifs des carbures acétyléniques vrais $R-C\equiv CH$; le nitrate d'argent en solution alcoolique (réactif de Béhal), par exemple, est sans aucune action sur eux : l'hydrogène actif des carbures acétyléniques vrais dont on est parti a donc disparu ; et il est forcé, dès lors, qu'il ait été remplacé par le groupement fonctionnel alcoolique, lequel, à cause de sa position terminale, est nécessairement primaire. Par conséquent, ces composés doivent avoir pour formule générale $R-C\equiv C-CH_2OH$: ce sont des alcools primaires à fonction acétylénique. En fait, l'anhydride acétique les convertit en éthers acétiques, ce qui établit leur fonction alcool ; et, en tant que substances à liaisons acétyléniques, ils forment des précipités blancs avec le sublimé en solution aqueuse concentrée.

Il est maintenant aisé de se rendre compte du mécanisme de la réaction génératrice de ces alcools : le trioxyméthylène se dépolymérise, et l'aldéhyde formique qui en résulte s'unit au carbure sodé en donnant le dérivé sodé de l'alcool acétylénique :



L'action ultérieure de l'eau décompose ensuite l'alcool sodé, en mettant en liberté l'alcool $R-C\equiv C-CH_2OH$ et de la soude caustique $NaOH$.

Alcool amypropiolique (octine 2, ol-1) $CH_3-(CH_2)^4-C\equiv C-CH_2OH$.

Ce composé résulte de la condensation de l'œnanthylidène (heptène-1) $CH_3-(CH_2)^4-C\equiv CH$ avec l'aldéhyde formique. Le carbure qui a servi à nos expériences passait à la distillation entre 100 et 103°.

Dans la préparation du dérivé sodé $CH_3-(CH_2)^4-C\equiv CNa$, nous avons remarqué que, si on employait exactement 1 mol. de carbure pour 1 at. de sodium, une portion appréciable du sodium ($1/4$ à $1/3$) restait intacte. Cette observation nous a déterminés à mettre toujours en œuvre un excès correspondant de carbure. Dans ces conditions, tout le métal est transformé en dérivé sodé, ou bien les traces qu'on en retrouve à la fin de l'opération sont négligeables.

On prépare d'abord le carbure sodé. A cet effet, on met en contact, dans un appareil à reflux, 13 gr. d'œnanthylidène (théorie 9^{gr},60), 50 gr. d'éther absolu, et 2^{gr},30 de sodium finement pulvérisé. L'attaque commence presque aussitôt, et l'éther arrive rapidement à l'ébullition, qu'on entretient pendant 1 ou 2 heures.

Dans la bouillie de carbure sodé refroidie, on introduit 6 gr.

(théorie 3 gr.) de trioxyméthylène bien sec et en poudre impalpable. Au bout d'environ 5 minutes, la masse commence à s'échauffer; si la réaction était longue à se déclarer, ce qui arrive quelquefois, il suffirait, pour l'amorcer, de chauffer légèrement le mélange. Dans tous les cas, une fois commencée, la réaction se continue d'elle-même, et devient de plus en plus vive; un bon réfrigérant ascendant est indispensable pour condenser les vapeurs de l'éther bouillant. Lorsque le contenu du ballon, qui se fonce peu à peu, est devenu jaune brun, ce qui arrive le plus souvent 1/4 d'heure après le début de la réaction, on verse le mélange brut dans 100 cc. d'eau acidulée par l'acide sulfurique en léger excès (5 à 6 gr.). Après avoir agité le tout pendant quelques instants, on sépare le trioxyméthylène solide en excès, on décante la liqueur éthérée, on la lave au bi-carbonate de potasse, puis à l'eau, on la sèche sur du chlorure de calcium, on évapore l'éther, et on rectifie le résidu par distillation d'abord sous la pression de 40 cc. puis sous une pression aussi réduite que possible.

Les portions les plus volatiles sont formées d'œnanthylidène, dont on peut récupérer ainsi plus des 2/3 de la quantité employée. Entre 100 et 185° sous 15 mm. on recueille 5 gr. environ d'un mélange liquide, qui se sépare facilement, par quelques rectifications effectuées sur l'ensemble des produits provenant de plusieurs opérations semblables, en deux autres liquides. L'un d'eux, en proportion sensiblement double de l'autre, constitue l'alcool amypropiolique $\text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}^4\text{-C}\equiv\text{C-CH}^2\text{OH}$. C'est une huile incolore, d'odeur faible, très peu soluble dans l'eau, distillant à 97°, 5-98°, 5 sous 13 mm.; le liquide se congèle lentement dans le chlorure de méthyle bouillant, et fond ensuite, par échauffement ménagé, entre —20° et —17°, sa densité à 0° est 0,8983. (Subst., 0^{gr},2295 et 0^{gr},2151; H, 11.2 et 10.9; C, 75.9 et 76.0 — calculé: H, 11.2; C, 76.2).

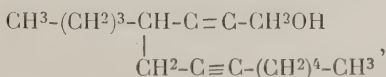
Inactif sur le nitrate d'argent en solution alcoolique, l'alcool amypropiolique réduit rapidement à chaud le nitrate d'argent ammoniacal, avec formation d'un miroir métallique. Si on en verse quelques gouttes dans une solution aqueuse saturée de sublimé corrosif, on y voit apparaître au bout de quelques instants un précipité blanc, qui va en augmentant lentement. Il décolore instantanément le permanganate de potasse; il est également oxydé par le bichromate de potasse en solution sulfurique, avec production d'une odeur piquante rappelant en outre celle de l'œnanthol. La potasse, en solution aqueuse ou alcoolique, est sans action, même à l'ébullition, sur l'alcool amypropiolique.

Ether acétique $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)^4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$. — On chauffe à $110-115^\circ$ pendant quelques heures 4 gr. d'alcool amypropiolique avec 12 gr. d'anhydride acétique. Après séparation de l'anhydride en excès par distillation dans le vide, on lave le résidu au bi-carbonate de potasse et à l'eau, et on le rectifie. On recueille, à $113-114^\circ$ sous 16 mm., 3 gr. d'éther acétique. (Subst. 0^{sr},2059; H, 9.6; C, 71.9 — calculé : H, 9.5; C, 71.4.)

Alcool di-amypropiolique $\text{C}^{16}\text{H}^{26}\text{O}^9$? — Le second produit qui prend naissance dans la condensation de l'aldéhyde formique avec l'œnanthylidène distille, après une série de rectifications, à 178° sous 16 mm. C'est une huile inodore, non solidifiable à -23° , de densité 0,907 à 0° et 0,892 à 19° ; son indice de réfraction à 19° est 1,474. Comme l'alcool amypropiolique, le corps n'agit pas sur les réactifs des carbures acétyléniques vrais, et réagit, très lentement toutefois, sur la solution aqueuse de sublimé; de même aussi, il réduit à chaud le nitrate d'argent ammoniacal, en donnant le miroir métallique. Les alcalis caustiques à l'ébullition l'altèrent profondément; des produits de condensation élevés prennent ainsi naissance, qui ne sont pas distillables sans décomposition.

Ce produit, dont nous n'avons pu, faute de matière en quantité suffisante, établir d'une façon certaine la constitution, correspond sensiblement, d'après son analyse et son poids moléculaire, à la formule $\text{C}^{16}\text{H}^{26}\text{O}$, qui serait celle d'un alcool di-amypropiolique, résultant de l'union de 2 mol. d'alcool amypropiolique $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}$ avec élimination de 1 mol. d'eau. (Subst., 0^{sr},225; H, 11.4; C, 81.1 — calculé : H, 11.1; C, 82) — (Subst., 1^{gr},6319; acide acétique, 46.12; abaissement du point de congélation $0^\circ,62$; M = 222; M calculé = 234 — Subst., 2^{sr},1125; benzène, 51.24; abaissement, $0^\circ,91$; M = 222.)

La réfraction moléculaire RM (raie D), donnée par la formule en n^2 , est égale à 73.8. En supposant que la formule du composé soit



si l'on prend le chiffre 2.1 pour valeur de la réfraction atomique d'une liaison acétylénique (raie D), le calcul conduit pour MR au nombre 73.06.

Alcool hexylpropiolique (nonine-2, ol-1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)^5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$

Cet alcool est le résultat de la condensation de l'aldéhyde formique avec le caprylidène (octine-1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)^5-\text{C}\equiv\text{CH}$. Le

carbure avait été préparé en traitant à la potasse le dichlorure $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)^4-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_3$, et était par conséquent constitué par un mélange de carbure acétylénique vrai (octine-1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)^4-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, de carbure acétylénique bisubstitué (octine-2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)^4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$, et de carbure allénique ou octadiène-1.2 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)^4-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$. Ce mélange passait à la distillation entre 129° et 135° ; il a été employé dans nos expériences sans purification préalable; il titrait, au réactif de Béal, environ 50 0/0 de carbure acétylénique vrai, le seul qui nous intéressât dans l'espèce.

Pour effectuer la condensation, le carbure sodé, préparé en chauffant à reflux pendant 2 heures 11 gr. de carbure brut avec 1^{sr},10 de sodium et 50 gr. d'éther absolu, est additionné de 5 gr. de trioxyméthylène en poudre fine, et on chauffe le tout à reflux pendant 3 heures. Le mélange est, à la fin, devenu jaune brun, et possède la consistance d'une bouillie claire; on le verse dans de l'eau sulfurique, et on termine l'opération comme dans le cas de l'alcool amylpropiolique.

Par fractionnement sous pression réduite, on récupère 7 gr. d'hydrocarbure, et on recueille 3 gr. d'un mélange liquide qui distille entre 120 et 210° sous 20 mm. Une rectification soignée, effectuée sur les produits rassemblés de plusieurs opérations analogues, permet de séparer ce mélange en deux produits à points d'ébullition très différents. L'alcool hexylpropiolique $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)^5-\text{C}\equiv\text{CH}_2\text{OH}$ constitue le produit le plus volatil et le plus abondant.

L'alcool hexylpropiolique est un liquide huileux, incolore, faiblement odorant, de densité 0,8939 à 0° ; il distille à $114-116^\circ$ sous 17 mm.; il se solidifie dans le chlorure de méthyle bouillant, pour fondre ensuite entre -21° et -16° (Subst., 0^{sr},2153; H, 11.63; C, 76.07 — calculé: H, 11.43; C, 77.14). Ses propriétés chimiques sont analogues à celles de l'alcool amylpropiolique (1).

Alcool phénylpropiolique $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$.

L'alcool phénylpropiolique est le produit de la condensation du phénylacétylène $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$ avec l'aldéhyde formique. Le phényl-

(1) Quant au second produit qui se forme dans la condensation, c'est un liquide qui distille presque tout entier à $195-200^\circ$ sous 16 mm., et a pour densité 0,9076 à 0° (Subst., 0^{sr},1976; H, 8.02; C, 79.85). Cette composition élémentaire ne répond à aucune formule rationnelle; le calcul pour la formule de l'alcool dihexylpropiolique exige 11.45 d'hydrogène et 82.45 de carbone: le produit est certainement un mélange.

acétylène employé, préparé par la méthode de MM. Ch. Moureu et R. Delange (1) distillait entre 138 et 142°.

A la bouillie de carbure sodé, préparée avec 10^{gr},20 de phénylacétylène, 2^{gr},30 de sodium pulvérisé et 50 gr. d'éther absolu, et contenue dans un matras muni d'un appareil à reflux, on ajoute, en 3 fois et en agitant fréquemment, 9 gr. de trioxyméthylène en poudre fine. Le mélange s'échauffe dès la première addition et se colore peu à peu en jaune brun, et l'éther entre en ébullition; au bout d'une 1/2 heure, le tout est versé lentement dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique en léger excès. On sépare la couche éthérée, dont on sépare par filtration le trioxyméthylène en excès, on la lave au bi-carbonate de potasse, on la sèche, on évapore l'éther, et on rectifie le résidu par distillation sous pression réduite. On récupère 5 gr. de carbure distillant vers 80° sous 25 mm., on recueille 3 gr. de liquide entre 130 et 150° sous 15 mm., et 1 à 2 gr. de résidu noir goudronneux reste dans le ballon à distillation. La portion 130-150° sous 15 mm. est formée presque en totalité d'alcool phénylpropiolique, qu'on obtient à l'état pur en rectifiant l'ensemble des produits rassemblés de plusieurs opérations semblables.

L'alcool phénylpropiolique $C^6H^5-C\equiv C-CH^2OH$ est un liquide huileux, incolore, à odeur aromatique, qui distille à 135-136° sous 13 mm. et à 139° sous 16 mm.; refroidi à -23°, il s'épaissit considérablement, mais ne prend pas la forme solide; sa densité à 0° est 1.0811 (Subst., 0^{gr},2146 et 0^{gr},2403; H, 6.9 et 6.5; C, 82.4 et 81.8 — calculé : H, 6; C, 81.8).

Le produit ne précipite pas les réactifs des carbures acétyléniques vrais, et forme un composé insoluble blanc avec le sublimé en solution aqueuse; il réduit à chaud le nitrate d'argent ammoniacal, avec apparition du miroir métallique. Il décolore instantanément le permanganate de potasse, et réduit aussi très rapidement le mélange chronique. Il résiste, même à l'ébullition, à l'action de la potasse en solution aqueuse ou alcoolique.

Ether acétique $C^6H^5-C\equiv C-CH^2O.CO-CH^3$. — On chauffe à 115° pendant quelques heures 5 gr. d'alcool phénylpropiolique avec 15 gr. d'anhydride acétique. Après avoir chassé par distillation dans le vide la majeure partie de l'anhydride acétique en excès, on lave le résidu froid au bi-carbonate de potasse et à l'eau, on le sèche et on le redistille sous pression réduite. L'éther passe de

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 25, p. 302; 1901.

145° à 147° sous 16 mm. (subst., 0^{gr},2411; H, 6.3; C, 76.1 — calculé: H, 5.7; C, 75.8).

N° 59. — Sur la condensation des carbures acétyléniques vrais avec les aldéhydes : Méthode générale de synthèse d'alcools secondaires à fonction acétylénique; par MM. Ch. MOUREU et H. DESMOTS.

Nous avons exposé, dans notre précédent mémoire, un procédé général de synthèse d'alcools primaires à fonction acétylénique $R-C\equiv C-CH_2OH$, consistant à condenser l'aldéhyde formique CH_2O avec les carbures acétyléniques vrais $R-C\equiv CH$. La même réaction, appliquée à d'autres aldéhydes $R'-CHO$ devait conduire à la synthèse d'alcools secondaires acétyléniques $R-C\equiv C-CHOH-R'$; l'expérience a pleinement confirmé ces prévisions. Aucun alcool secondaire acétylénique n'ayant jamais, que nous sachions, été obtenu avant notre travail, c'est une famille entièrement nouvelle de composés que nous faisons connaître aujourd'hui.

Lorsqu'on met en contact, sans précaution spéciale, un carbure acétylénique sodé avec un aldéhyde en présence d'éther anhydre, une vive réaction se déclare presque aussitôt, qui provoque en général l'ébullition de l'éther. En même temps la masse se colore plus ou moins; aussi est-il indispensable de refroidir énergiquement au préalable les matières avant de les mettre à réagir, et de ne les mélanger que peu à peu. Dans ces conditions, la réaction est régulière et la masse se colore beaucoup moins. Si on emploie 1 mol. de carbure sodé pour 1 mol. d'aldéhyde, la totalité du carbure sodé disparaît sensiblement, et le mélange est en général presque complètement limpide. Pour terminer l'opération, on verse le tout dans un excès d'eau glacée, qui met en liberté l'alcool acétylénique, on décante la liqueur éthérée, et on en sépare l'alcool acétylénique par distillation. Dans le cas où le carbure sodé employé contient du sodium en excès, ce dernier demeure intact à la fin et apparaît sous la forme de petits grains brillants, qui se déposent au fond du vase à réaction, et qu'il est ainsi facile de séparer.

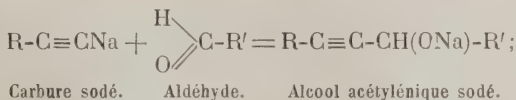
Nos expériences ont porté, d'une part, sur 4 carbures : le butylacétylène (hexine-1) $CH_3-(CH_2)^3-C\equiv CH$, l'œnanthylidène (heptène-1) $CH_3-(CH_2)^4-C\equiv CH$, le caprylidène (octène-1) $CH_3-(CH_2)^5-C\equiv CH$, et le phénylacétylène $C_6H_5-C\equiv CH$; et, d'autre part, sur 7 aldéhydes : l'acétaldéhyde CH_3-CHO , le chloral CCl_3-CHO , le valéral C^4H^9-CHO , l'œnanthol $CH_3-(CH_2)^5CHO$, l'aldéhyde benzylique

C^6H^5-CHO , l'aldéhyde anisique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup OCH^3 (1) \\ \diagdown CHO (4) \end{smallmatrix}$ et le furfurol C^4H^3O-CHO .

Nous avons isolé à l'état pur les 10 alcools acétyléniques décrits plus loin. Ces divers composés forment, comme la plupart des corps à fonction acétylénique, des combinaisons insolubles avec le sublimé en solution aqueuse concentrée. Ils réduisent à chaud le nitrate d'argent ammoniacal, avec apparition d'un miroir métallique.

Quant à leur constitution, elle découle immédiatement de cette observation qu'ils ne précipitent pas par les réactifs des carbures acétyléniques vrais $R-C\equiv CH$; le réactif particulièrement sensible de Béhal (nitrate d'argent en solution alcoolique), par exemple, les laisse intacts. L'hydrogène actif des carbures acétyléniques vrais dont on est parti a donc disparu, et l'union du carbure avec l'aldéhyde $R'-CHO$ s'est faite par l'atome de carbone terminal qui portait cet hydrogène. Par conséquent la formule du produit de condensation obtenu ne peut être que $R-C\equiv C-CHOH-R'$, et les nouveaux composés sont des alcools secondaires acétyléniques.

Il est maintenant facile de se rendre compte du mécanisme de la réaction génératrice. L'aldéhyde s'unit au carbure sodé en donnant le dérivé sodé de l'alcool acétylénique, de la façon suivante :



et l'action ultérieure de l'eau décompose ensuite l'alcool sodé, en mettant en liberté l'alcool $R-C\equiv C-CHOH-R'$ et de la soude caustique.

Benzaldéhyde-butylacétylène $CH^3-(CH^2)^3-C\equiv C-CHOH-C^6H^5$.

Le carbure qui a servi à nos expériences provenait du traitement par la potasse du dichlorure $CH^3-(CH^2)^2-CH^2-CCl^2-CH^3$, obtenu lui-même en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur la méthylbutylcétone $CH^3-(CH^2)^2-CH^2-CO-CH^3$; c'est donc en réalité sur un mélange de carbure acétylénique vrai ou hexine-I $CH^3-(CH^2)^2-CH^2-C\equiv CH$, de carbure acétylénique bisubstitué ou hexine-2 $CH^3-(CH^2)^2-C\equiv C-CH^3$, et de carbure allénique ou hexadiène-1-2 $CH^3-(CH^2)^2-CH=C=CH^2$ que nous avons opéré. Le mélange des 3 carbures distillait à 80-84°; l'hexine-1 seul devait être le produit utile dans notre réaction.

On prépare d'abord le carbure sodé en chauffant pendant une heure à reflux 8^{gr},20 de carbure (mélange des 3 isomères C⁶H¹⁰), en solution dans 50 gr. d'éther absolu avec 1^{gr},50 de sodium pulvérisé. La bouillie obtenue ayant été refroidie jusque vers — 10°, on y ajoute peu à peu, en agitant sans cesse, une solution pareillement refroidie de 7 gr. d'aldéhyde benzylique récemment rectifié dans 20 gr. d'éther anhydre (1). La masse se colore rapidement; si on ne tient pas compte d'une certaine quantité de sodium qu'on retrouve intacte, le produit brut de la réaction a l'aspect d'une liqueur violacée presque claire. Au bout de 5 minutes, on verse le tout dans 200 cc. d'eau glacée; on décante la couche éthérée, on la lave à l'eau, et, sans la dessécher, on chasse directement au bain-marie l'éther et le carbure en excès ou régénéré. Le résidu, qui pèse environ 10 gr., renferme beaucoup d'aldéhyde benzylique; on l'élimine en majeure partie par des agitations avec du bisulfite de soude, qu'on répète fréquemment pendant 24 heures; la combinaison bisulfitique est essorée et lavée à l'éther; les liqueurs éthérées sont rassemblées, lavées à l'eau, séchées sur du chlorure de calcium, et soumises à la rectification.

On recueille, entre 162 et 170° sous 14 mm., 4^{gr},50 d'un liquide huileux, à peine coloré, dont la presque totalité a passé entre 163 et 165°.

Plusieurs opérations semblables ont donné des résultats analogues. Si on redistille le produit au bout de quelques jours, une faible proportion passe à la distillation à 161-164° sous 14 mm.; le reste, qui se présente sous la forme d'un liquide jaunâtre et épais, difficilement distillable sans décomposition, est un produit de condensation qui a pris naissance spontanément. On voit par là que le benzaldéhyde-butylacétylène s'altère rapidement.

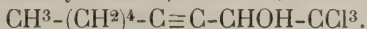
L'analyse élémentaire et la détermination cryoscopique ont été effectuées sur le produit passant à 161-164° sous 14 mm., quelques heures après qu'il avait été distillé (Subst., 0^{gr},3246; H, 8.13; C, 82.40 — calculé : H, 8.51; C, 82.97) — (subst., 1^{gr},5252; acide acétique, 40^{gr},75; abaissement C, 0°, 73; M=199 — calculé : M=188).

Si on verse quelques gouttes de benzaldéhyde-butylacétylène dans une solution aqueuse concentrée de sublimé corrosif, on voit

(1) On peut, sans changer sensiblement les résultats, faire l'opération inverse, et introduire peu à peu la bouillie de carbure sodé dans la solution éthérée de l'aldéhyde. La même observation s'applique à la préparation des autres alcools acétyléniques.

apparaître bientôt un précipité blanc, qui va en augmentant graduellement.

Chloral-œnanthylidène (Nonine-3, trichloro-1, ol-2)



Le carburé sodé est préparé en chauffant pendant 2 heures à reflux, en présence de 2^{gr},30 de sodium pulvérisé, une solution de 13 gr. d'œnanthylidène bouillant à 100-103° dans 50 gr. d'éther absolu. Le mélange étant refroidi à -10°, on l'additionne en trois ou quatre fois, avec agitation, d'une solution également refroidie de 14^{gr},75 de chloral anhydre dans 30 gr. du même solvant. Après 1/4 d'heure de contact, on observe que tout le carburé sodé a disparu, laissant en général à nu quelques grains brillants de sodium métallique; la liqueur, à peine colorée en jaune, est décantée aussitôt, et versée dans de l'eau glacée. On sépare la couche éthérée, on la lave à l'eau, on la sèche sur le chlorure de calcium, on chasse l'éther au bain-marie, et on rectifie le résidu par distillation sous pression réduite.

A la deuxième distillation, on recueille à 141°,5-142° sous 12 mm., 11 gr. d'une huile lourde, incolore, qui a pour densité 1,2308 à 0°. Sa combinaison mercurielle est toujours très lente à se former (Subst., 0^{gr},4048 et 0^{gr},3494; Cl, 43.19 et 43.54 — calculé : Cl, 43.74) — (subst., 0^{gr},4214 et 0^{gr},2210; H, 5.53 et 5.65; C, 44.80 et 44.54 — calculé : H, 5.34; C, 44.35) — (subst., 1^{gr},3661; acide acétique, 51.88; abaissement C, 0°,428; M=239 — calculé : M=243.5).

Benzaldéhyde-œnanthylidène $\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHOH}-\text{C}^6\text{H}^5$.

Le mode opératoire et la marche générale de la réaction sont les mêmes que dans le cas du chloral-œnanthylidène; on met en œuvre, pour la même quantité de carburé, 10^{gr},60 d'aldéhyde benzylique récemment distillé; le mélange prend une coloration cannelle. Après avoir versé le tout dans un excès d'eau glacée, on se débarrasse de la majeure partie de l'aldéhyde régénéré au moyen du bisulfite de soude, comme on l'a déjà fait dans la préparation du benzaldéhyde-butylacétylène, et on isole de même l'alcool acétylénique par rectification dans le vide.

On recueille à la deuxième distillation, à 180-182° sous 16 mm., 6^{gr},50 d'un liquide sirupeux, dont la densité à 0° est 1,0031. Le benzaldéhyde-œnanthylidène détermine lentement la formation d'un précipité blanc dans les solutions aqueuses concentrées de

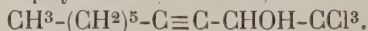
sublimé corrosif (Subst., 0^{gr}, 2114; H, 8.94; C, 82.46 — calculé : H, 8.91; C, 83.16).

Furfurol-céanthylidène $\text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}^4\text{-C}\equiv\text{C-CHOH-C}^4\text{H}^3\text{O-CHO}$.

La réaction est faite à -10° comme dans les cas précédents; pour 13 gr. de carbure et 2^{gr}, 30 de sodium, on met en œuvre 9^{gr}, 60 de furfurol. Le mélange prend une couleur cannelle; sa consistance est butyreuse et homogène. Après 5 minutes de contact, on verse le tout sur de l'eau glacée, et on termine l'opération comme dans l'exemple du chloral-céanthylidène, sans traitement au bisulfite, dont l'emploi abaisserait sensiblement le rendement en alcool acétylénique.

Chaque opération fournit 7 gr. de furfurol-céanthylidène distillant à $150\text{--}151^\circ$ sous 13 mm. Le corps a pour densité 1,0176 à 0° ; il se congèle dans le chlorure de méthyle bouillant; si on le laisse s'échauffer lentement, il fond ensuite vers -1° . Abandonné à lui-même, dans des flacons bouchés, il prend peu à peu une coloration jaune rougeâtre, qui va en s'accroissant avec le temps. Il détermine lentement, dans les solutions aqueuses de sublimé, la production d'un précipité qui ne tarde pas à se colorer en noir et à prendre un aspect goudronneux (Subst., 0^{gr}, 2514 et 0^{gr}, 2212; H, 8.47 et 8.34; C, 75.13 et 75.51 — calculé : H, 8.33; C, 75.00).

Chloral-caprylidène (Décène-3, trichloro-1, ol-2)



Le carbure sodé est préparé en chauffant à reflux, pendant 2 heures, 41 gr. de carbure brut (mélange du carbure acétylénique vrai, du carbure bisubstitué et du carbure allénique), avec 1^{gr}, 50 de sodium pulvérisé, en présence de 50 gr. d'éther absolu. La bouillie obtenue, refroidie à -10° , est additionnée en 3 fois, avec agitation, d'une solution pareillement refroidie de 14^{gr}, 75 de chloral anhydre dans 30 gr. du même véhicule. Le mélange se colore en jaune, et on aperçoit dans la masse, à côté de nombreux grains de sodium métallique, quelques flocons blancs. Après une demi-heure de contact, on verse avec précaution le tout sur de la glace pilée, et on termine l'opération comme dans le cas du chloral-céanthylidène.

A la deuxième distillation, on recueille 4 gr. de chloral-caprylidène bouillant exactement à 166° sous 20 mm. C'est une huile presque incolore qui a pour densité 1,2018 à 0° . Comme les alcools précédents, ce composé précipite lentement en blanc les solutions

aqueuses de sublimé (Subst., 0^{gr}, 5292 et 0^{gr}, 4434; Cl, 41.88 et 41.57 — calculé : Cl, 41.36) — (subst., 0^{gr}, 3004 et 0^{gr}, 2026; H, 6.18 et 6.78; C, 47.52 et 47.22 — calculé : H, 5.82; C, 46.60).

Furfurol-caprylidène $\text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}^5\text{-C}\equiv\text{C-CHOH-C}^4\text{H}^3\text{O}$.

Le carbure sodé, préparé comme dans le cas précédent, est traité à -10° par 7 gr. de furfurol. On termine l'opération comme celle qui fournit le furfurol-céanthyridène.

On isole par rectification 4 gr. de furfurol-caprylidène distillant à 163° sous 13 mm. C'est une huile à peine colorée, de densité 1,004 à 0° . Son action sur les solutions de sublimé est analogue à celle du furfurol-céanthyridène (Subst., 0^{gr}, 2832; H, 8.94; C, 75.71 — calculé : H, 8.73; C, 75.73).

Acétaldéhyde-phénylacétylène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{C-CHOH-CH}^3$.

La bouillie de carbure sodé, préparée avec 10^{gr}, 20 de phénylacétylène, 2^{gr}, 30 de sodium pulvérisé et 50 gr. d'éther absolu, est refroidie à 0° dans un matras relié à un réfrigérant à reflux; on y verse peu à peu, en agitant, un excès d'acétaldéhyde, soit 8^{gr}, 8 (2 mol.) en solution dans 20 gr. d'éther absolu. Les premières affusions d'aldéhyde provoquent une violente réaction; le mélange se colore peu à peu en jaune rougeâtre, et prend une consistance butyreuse. Après 3 ou 4 heures, pendant lesquelles le vase à réaction est constamment entouré de glace, on verse le tout dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique; on décante la couche éthérée, on la lave successivement à la soude étendue et à l'eau, on la sèche sur le chlorure de calcium, on chasse au bain-marie l'éther et l'aldéhyde régénéré, et on rectifie le résidu par distillation. Comme les rendements sont faibles, il est indispensable, pour obtenir 6 à 7 gr. de corps pur, de pratiquer la rectification sur le produit d'au moins 3 ou 4 opérations semblables.

L'acétaldéhyde-phénylacétylène est une huile incolore bouillant à $148\text{--}149^\circ$ sous 29 mm., qui a pour densité 1,0431 à 0° . Il fournit rapidement un précipité blanc cristallin avec le sublimé en solution aqueuse concentrée (Subst., 0^{gr}, 2479 et 0^{gr}, 1982; H, 7.03 et 7.24; C, 81.72 et 81.87 — calculé : H, 6.85; C, 82.19).

Chloral-phénylacétylène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{C-CHOH-CCl}^3$.

La préparation de ce composé s'effectue exactement comme celle du chloral-céanthyridène. On emploie, pour les mêmes proportions de sodium et de chloral, 10^{gr}, 20 de phénylacétylène. On

obtient, à la deuxième distillation, 10 gr. de chloral-phénylacétylène passant à 183-184° sous 18 mm. C'est un liquide à peine coloré, de densité 1,3809 à 0°; il s'épaissit fortement quand on le refroidit par immersion dans le chlorure de méthyle, mais sans prendre l'état solide. Il forme lentement un composé blanc insoluble avec le sublimé en solution aqueuse concentrée (Subst., 0^{gr}, 4558, 0^{gr}, 5264 et 0^{gr}, 5108; Cl, 41.77, 41.71 et 41.69 — calculé : Cl, 42.68) — (subst., 0^{gr}, 2352 et 0^{gr}, 2994; H, 3.33 et 3.25; C, 48.84 et 48.44 — calculé : H, 2.80; C, 48.09).

Benzaldéhyde-phénylacétylène $C^6H^5 \cdot C \equiv C \cdot CHO \cdot C^6H^5$.

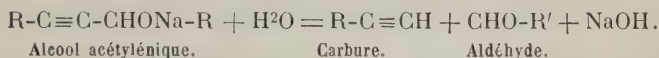
On opère comme dans le cas du benzaldéhyde-œnanthylidène, en employant, pour les mêmes proportions de sodium et d'aldéhyde benzylique, 10^{gr}, 20 de phénylacétylène. On isole par rectification 7^{gr}, 50 d'alcool acétylénique distillant à 232-234° sous 33 mm., ou à 220-222° sous 20 mm. C'est un liquide sirupeux, légèrement jaunâtre, qui s'épaissit fortement sans se solidifier, quand on le refroidit au moyen du chlorure de méthyle; il a pour densité 1,116 à 0°. Il fournit un précipité blanc cristallisé avec les solutions de sublimé (Subst., 0^{gr}, 2374 et 0^{gr}, 2388; H, 5.80 et 6.04; C, 86.34 et 86.57 — calculé : H, 5.77; C, 86.54).

Furfurol-phénylacétylène $C^6H^5 \cdot C \equiv C \cdot CHO \cdot C^4H^3O$.

L'opération est analogue à celle qui fournit le furfurol-œnanthylidène; on met en œuvre, pour 2^{gr}, 30 de métal et 9^{gr}, 60 de furfurol, 10^{gr}, 20 de carbure. Après 5 minutes de contact, le mélange a pris une couleur brune, et présente l'aspect d'une liqueur presque limpide. On le verse alors dans un excès d'eau glacée, et on termine comme dans le cas du furfurol-œnanthylidène. Par rectification on isole finalement l'alcool acétylénique, qui distille à 186-187° sous 12 mm. C'est un liquide sirupeux, de densité 1,1601 à 0°, qui se colore à l'air et s'altère spontanément avec le temps. Il s'épaissit considérablement quand on le refroidit au moyen du chlorure de méthyle, sans toutefois prendre la forme solide. Il se comporte vis-à-vis de la solution aqueuse de sublimé comme le furfurol-œnanthylidène (Subst., 0^{gr}, 2246 et 0^{gr}, 2658; H, 5.56 et 5.45; C, 78.87 et 79.08 — calculé : H, 5.05; C, 78.78).

Ainsi qu'on a pu le voir, les rendements, dans la préparation des divers alcools acétyléniques obtenus à l'état de pureté sont

variables. Très faibles pour l'acétaldéhyde-phénylacétylène, ils sont satisfaisants dans les autres cas, où ils atteignent parfois jusqu'à 40 0/0 du rendement théorique. Si l'on se rappelle que les réactions des carbures acétyléniques sodés sur les aldéhydes se font molécule à molécule (voir plus haut), il y a lieu de se demander pourquoi les rendements en alcool acétylénique ne sont pas quantitatifs. Il nous paraît que, sous l'action de l'eau, tandis qu'une partie de l'alcool acétylénique sodé formé $R-C\equiv C-CHONa-R$ est mis en liberté, la majeure partie du même dérivé sodé est décomposé, avec régénération pure et simple des 2 molécules constituantes, d'après l'équation (1) :



On retrouve toujours, en fait, parmi les produits de l'action de l'eau sur le mélange réagissant, une fraction notable de l'aldéhyde et du carbure, qu'on peut d'ailleurs isoler par distillation fractionnée. Il peut même arriver qu'il ne se produise que des quantités insignifiantes d'alcool acétylénique; tel est le cas, notamment, de la condensation de l'acétaldéhyde avec l'œnanthylidène, où l'on retrouve, après l'action de l'eau, la presque totalité du carbure et de l'aldéhyde, sans qu'il soit possible d'isoler des quantités appréciables d'alcool acétylénique. Il est possible que cette action décomposante de l'eau, en général prépondérante, cesse de s'exercer si l'on vient à éthérifier au préalable l'alcool acétylénique en faisant réagir sur le dérivé sodé brut un iodure alcoolique ou un chlorure d'acide; c'est un point que nous éclaircirons plus tard.

Nous nous réservons également, à divers autres points de vue l'étude de nos alcools acétyléniques. Ils doivent donner, par fixation d'une molécule d'eau, des alcools cétoniques où le groupe CO sera probablement en position β par rapport à la fonction alcool. L'action des alcalis sur les composés décrits dans ce mémoire sera sans doute aussi intéressante; en réagissant à chaud sur le benzaldéhyde-phénylacétylène, la potasse alcoolique nous a fourni un composé blanc, cristallisé, fusible à 245-246°, dont l'étude sera poursuivie.

(1) Il est à remarquer que les résultats sont en général sensiblement les mêmes si, au lieu de décomposer le produit de la réaction par l'eau pure, on emploie l'eau acidulée par l'acide sulfurique ou l'acide acétique.

N° 60. — Sur la condensation des éthers formiques avec les carbures acétyléniques vrais : Méthode de synthèse d'aldéhydes acétyléniques ; par MM. Ch. MOUREU et R. DELANGE.

Dans un récent mémoire (1), MM. Ch. Moureu et H. Desmots ont établi que l'aldéhyde formique $O = C < \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$ pouvait être condensé avec les carbures acétyléniques vrais $R-C \equiv CH$, avec production d'alcools primaires acétyléniques $R-C \equiv C-CH^2OH$. Si l'on considère un éther formique, soit, pour fixer les idées, le formiate d'éthyle $O = C < \begin{smallmatrix} H \\ OC_2H_5 \end{smallmatrix}$, on voit qu'il diffère de l'aldéhyde formique uniquement en ceci, qu'un atome d'hydrogène de l'aldéhyde se trouve remplacé par l'oxéthyle. Cette similitude de structure, qui devait *a priori* entraîner quelque analogie dans les propriétés chimiques, nous a suggéré l'idée de tenter la condensation des éthers formiques avec les mêmes carbures acétyléniques. En fait, l'expérience montre que les éthers formiques attaquent avec énergie les carbures sodés $R-C \equiv CNa$, et que l'action ultérieure de l'eau sur le produit brut de la réaction engendre des aldéhydes acétyléniques $R-C \equiv C-CHO$.

La nature et la constitution chimique des composés ainsi obtenus ne sont pas douteuses : d'une part, ils possèdent les caractères essentiels de la fonction aldéhyde (recoloration de la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux, réduction du nitrate d'argent ammoniacal, formation de combinaisons cristallisées peu solubles avec les bisulfites alcalins) ; d'autre part, ils ne précipitent pas par le réactif de Béhal (nitrate d'argent en solution alcoolique), lequel est spécifique des carbures acétyléniques vrais : d'où il suit nécessairement que l'hydrogène actif de ces carbures a disparu, et que le groupement fonctionnel aldéhydique $-CHO$ a pris sa place. Quant à l'existence de la liaison acétylénique, elle est péremptoirement établie par l'action des alcalis sur ces aldéhydes, qui les dédouble en mettant en liberté le carbure acétylénique générateur (voir le mémoire suivant).

Nos expériences ont porté sur un carbure acétylénique de la série grasse, l'œnanthylidène $CH^3-(CH^2)^4-C \equiv CH$, et sur un autre appartenant à la série aromatique, le phénylacétylène $C^6H^5-C \equiv CH$.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1902, p. 360.

Aldéhyde amypropiolique (Octine-2, al) $\text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}^4\text{-C}\equiv\text{C-CHO}$.

Le carbure sodé est préparé en chauffant à reflux, pendant 2 heures, 2 gr. 30 de sodium pulvérisé, 13 gr. d'œnanthylidène (théorie 9^{gr},6) et 50 gr. d'éther absolu. La bouillie obtenue est refroidie dans la glace et ajoutée peu à peu, en agitant, à une solution également refroidie de 15 gr. de formiate d'éthyle (théorie 7^{gr},4) dans 30 gr. d'éther absolu. Le carbure sodé entre progressivement en dissolution, et le mélange s'éclaircit de plus en plus. Après 6 heures de contact à la même température, on a une liqueur sensiblement limpide présentant une coloration jaune brun. On y projette alors, par petites portions, 100 gr. de glace pilée ; on décante la couche étherée, et, après lavage à l'eau, on la sèche et on la soumet à la rectification. A cet effet, on sépare d'abord l'éther au tube Le Bel-Henninger, le résidu est ensuite distillé, d'abord sous une pression de 40 centimètres de mercure, pour séparer le carbure en excès ou régénéré, puis sous une pression aussi réduite que possible, afin d'isoler l'aldéhyde acétylénique.

Chaque opération ne fournit guère plus de 2 gr. de corps pur. Aussi est-il bon d'effectuer la rectification sur les produits rassemblés de cinq ou six opérations semblables (1).

L'aldéhyde amypropiolique est un liquide incolore, à odeur faible d'œnanthol et légèrement piquante ; il distille à 89° sous 26 mm. et à 185-187° sous la pression normale ; sa densité à 0° est 0.89. (Subst., 0^{gr},2838 et 0^{gr},2420 ; H, 9.9 et 9.8 ; C, 76.9 et 77.4 — calculé : H, 9.6 ; C, 77.4).

Aldéhyde phénylpropiolique $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{C-CHO}$.

Après une série d'essais variés, voici le procédé de préparation qui nous a paru le plus avantageux. La bouillie de carbure sodé, préparée avec 2 gr. 30 de sodium pulvérisé, 10^{gr},20 de phénylacétylène et 50 gr. d'éther absolu, est refroidie dans la glace, et ajoutée peu à peu, en agitant, à une solution pareillement refroidie de 10 gr. de formiate d'éthyle dans 40 gr. d'éther absolu. Après 12 heures de contact à la même température, le mélange s'est notablement éclairci par suite de la dissolution presque complète

(1) Avant de nous arrêter au mode opératoire que nous venons de décrire, divers autres essais avaient été tentés. Si, notamment, au lieu d'ajouter la glace au produit brut de la réaction, on fait l'inverse, ou si on verse ce produit dans de l'alcool à 60° préalablement refroidi, on obtient constamment une quantité moindre d'aldéhyde acétylénique.

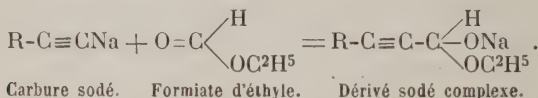
du carbure sodé, et la liqueur a pris une coloration jaune brun. On verse le tout par petites quantités sur de la glace pilée ; on décante la liqueur étherée, on la lave à l'eau, on la sèche, et on la rectifie, pour séparer d'abord le phénylacétylène régénéré (au-dessous de 75° sous environ 25 mm. de pression), et isoler ensuite l'aldéhyde acétylénique.

Chaque opération ne donnant pas plus de 1^{gr},50 d'aldéhyde pur, il est indispensable de pratiquer la rectification sur les produits rassemblés de 7 à 8 préparations analogues.

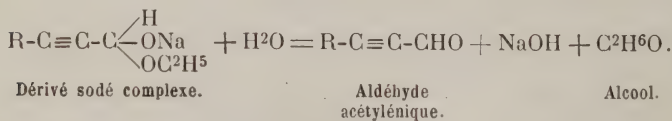
L'aldéhyde phénylpropiolique a été obtenu récemment par Claisen en partant de l'aldéhyde cinnamique (1). C'est un liquide de densité 1,0791 à 0°, à odeur piquante et aromatique, qui se colore lentement à l'air ; il bout à 127-128° sous 28 mm. Lorsqu'on cherche à le distiller sous la pression atmosphérique, il se décompose avec dégagement d'oxyde de carbone, fait déjà observé par Claisen. (Subst., 0^{gr},3250; H, 4.8 ; C, 83.2 — calculé : H, 4.6 ; C, 83.1).

Théorie de la réaction.

Puisque le carbure sodé entre en dissolution dans l'éther ambiant, c'est qu'il se combine à l'éther formique en donnant un dérivé sodé complexe soluble dans l'éther :



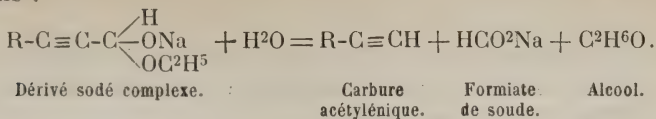
L'action de l'eau sur ce produit, donnant une liqueur alcaline avec formation d'aldéhyde acétylénique, sera représentée par l'équation suivante :



Il convient d'ailleurs d'observer qu'une partie notable du dérivé sodé complexe se décompose nécessairement dans un autre sens, avec régénération de carbure acétylénique et production de for-

(1) *D. ch. G.*, t. 31, p. 1021.

miat alcalin, sans quoi les rendements en aldéhyde seraient quantitatifs :

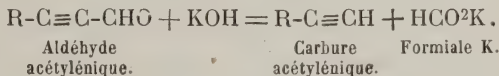


A l'appui de cette dernière équation, rappelons que l'on peut récupérer la majeure partie du carbure non transformé en aldéhyde. Ajoutons que, si l'on évapore dans le vide, à froid d'abord, et à la fin au bain-marie, la solution étherée claire du dérivé sodé complexe, le résidu repris par l'eau donne une liqueur (alcaline en vertu de la seconde équation) qui, après filtration et neutralisation exacte par l'acide azotique, fournit un précipité blanc jaunâtre, noircissant lentement à froid et immédiatement à chaud. En outre, si la même liqueur, après avoir été acidulée par l'acide sulfurique, est soumise à l'action d'un courant de vapeur d'eau, celle-ci entraîne une liqueur acide, où il est aisé de caractériser l'acide formique par ses propriétés réductrices.

Il est possible que, si l'on remplace l'atome de sodium du dérivé sodé complexe par un résidu alcoolique ou acide, le nouveau dérivé complexe soit stable en présence de l'eau et puisse être isolé à l'état pur. De ce nouveau produit il sera vraisemblablement facile de passer à l'aldéhyde. C'est là un point que nous nous proposons d'étudier dans la suite.

N° 61. — Sur le dédoublement des aldéhydes acétyléniques par les alcalis; par MM. Ch. MOUREU et R. DELANGE.

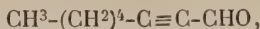
Comme les acétones acétyléniques précédemment étudiées (1), les aldéhydes acétyléniques se dédoublent par hydratation sous l'influence des solutions d'alcalis bouillantes; il y a régénération du carbure acétylénique d'une part, et de l'autre production de formiate alcalin, d'après l'équation générale :



Telle est du moins l'équation qui représente exactement le phénomène lorsqu'il s'agit de l'aldéhyde phénylpropiolique; le fait, déjà observé par Claisen, est confirmé par nos expériences.

(1) Ch. MOUREU et R. DELANGE, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 25, p. 418; 1901.

Dans le dédoublement de l'aldéhyde amypropiolique



nous avons trouvé qu'il se formait, à côté de l'œnanthylidène $\text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}^4\text{-C}\equiv\text{CH}$, de petites quantités de méthylamylcétone $\text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}^4\text{-CO-CH}^3$, et même des traces d'acide caproïque $\text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}^4\text{CO}^2\text{H}$. La production de ces substances est facile à concevoir, si l'on admet la formation préalable et transitoire de l'aldéhyde β -cétonique $\text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}^4\text{-CO-CH}^2\text{-CHO}$, dont le dédoublement par les alcalis peut se faire dans deux sens différents.

Nous tenterons d'ailleurs, dans des recherches ultérieures, de réaliser la synthèse des aldéhydes β -cétoniques $\text{R-CO-CH}^2\text{-CHO}$ par l'hydratation effective des aldéhydes acétyléniques $\text{R-C}\equiv\text{C-CHO}$.

N° 62. — Sur la condensation des carbures acétyléniques vrais avec les éthers-sels. Méthodes de synthèse d'acétones acétyléniques et d'éthers β -cétoniques ; par MM. Ch. MOUREU et R. DELANGE.

Il résulte d'un de nos récents mémoires (1) que les éthers formiques, tel le formiate d'éthyle $\text{H-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, s'unissent aux carbures acétyléniques sodés $\text{R-C}\equiv\text{CNa}$, et que l'action de l'eau sur le produit brut de la réaction engendre des aldéhydes acétyléniques $\text{R-C}\equiv\text{C-CHO}$.

La condensation des autres éthers-sels ($\text{R-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, $\text{R-CO}^2\text{C}^3\text{H}^7$, etc.), avec les mêmes carbures, conduit, comme nous allons le montrer, à des acétones acétyléniques $\text{R-C}\equiv\text{C-CO-R'}$. Mais tout n'est pas là : les réactions sont fort complexes ; et nous avons notamment observé, presque toujours, la formation inattendue et souvent très prédominante d'éthers β -cétoniques dérivant des éthers-sels employés.

Il est en général difficile, dans le mélange obtenu, d'isoler à l'état rigoureusement pur les produits qui le constituent, à moins d'opérer sur de grandes quantités de matière, condition incompatible avec les difficultés de préparation de la majeure partie des carbures acétyléniques. L'intérêt de ces condensations, du reste, est purement spéculatif ; et, quand l'approximation à l'analyse paraîtra insuffisante, des réactions spécifiques mettront hors de doute l'identité des divers corps.

(1) Ch. MOUREU et R. DELANGE, Sur la condensation des carbures acétyléniques vrais avec les éthers formiques (*Bull. Soc. chim.*, 1902, p. 374).

Au surplus, nos expériences, très variées sous le rapport des composés mis en œuvre, se contrôlent mutuellement, et leur interprétation n'est pas contestable. Elles ont porté sur l'œnanthylidène $\text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}^4\text{-C}\equiv\text{CH}$, carbure acyclique, et le phénylacétylène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{CH}$, carbure cyclique, d'une part; et, de l'autre, sur 11 éthers-sels appartenant les uns à la série acyclique, et les autres à la série aromatique.

I. — *Synthèses d'acétones acétyléniques* $\text{R-C}\equiv\text{C-CO-R'}$.

Butyrylphénylacétylène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{C-CO-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^3$. — On prépare le carbure sodé en chauffant ensemble à reflux 2^{gr},30 de sodium pulvérisé, 10^{gr},20 de phénylacétylène et 50 gr. d'éther anhydre; la bouillie ainsi produite, une fois revenue à la température ambiante, est ajoutée, peu à peu et en agitant, à 15^{gr},8 de butyrate d'amyle (1) (point d'ébull. 178-180°) dilué dans 30 cc. du même véhicule. La réaction commence aussitôt, le mélange s'échauffe lentement, la température monte jusque vers 25°. Après 10 minutes de contact, le carbure sodé a presque entièrement disparu, et c'est à peine si quelques flocons légers s'aperçoivent encore. Au bout d'une heure, le mélange, qui présente une coloration cannelle foncée, est versé dans un excès d'eau glacée; on décante la couche éthérée, on la lave à l'eau, on la sèche, et on la rectifie sous pression réduite.

En rassemblant les produits bruts de 5 opérations semblables, et effectuant la rectification sur l'ensemble, on recueille 14 gr. de butyrylphénylacétylène distillant à 135-137° sous 9 mm. C'est une huile incolore à odeur légèrement piquante, de densité 0,998 à 0°. (Subst., 0^{gr},223; H, 7.57; C, 82.55 — calculé: H, 6.97; C, 83.72).

L'écart, pour la teneur en carbone, entre le chiffre expérimental et le chiffre théorique, indique que le produit n'est pas entièrement pur. Il est accompagné d'une faible proportion de butyrylbutyrate d'amyle, éther β -cétonique dont la teneur en carbone est notablement inférieure (68,42 0/0); et, en fait, notre acétone acétylénique, dissoute dans de l'alcool, se colorait légèrement par l'addition d'une goutte de chlorure ferrique en solution étendue.

Quant à la constitution du produit, elle est établie par les deux expériences suivantes.

Tout d'abord, le butyrylphénylacétylène peut fixer une

(1) Cet éther a été préparé avec l'alcool amylique du commerce rectifié; et il en est de même des autres éthers amyliques dont il est question dans ce mémoire.

molécule d'eau par l'intermédiaire de l'acide sulfurique, en donnant la dicétone β correspondante ou butyrylbenzoylméthane $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CO-CH}^2\text{-CO-C}^6\text{H}^5$. On ajoute peu à peu, en agitant, 4 gr. d'acétone acétylénique à 40 gr. d'acide sulfurique pur; la masse s'échauffe et se colore en brun foncé. Au bout de 4 heures, on verse le mélange dans de l'eau glacée; il se précipite des flocons gris sale. On agite le tout avec de l'éther, on lave à l'eau la couche éthérée, on la sèche, et on l'évapore dans le vide à froid. Le résidu brun et sirupeux obtenu est dissous dans 5 fois son poids d'alcool; cette solution, où l'on peut constater que l'addition de chlorure ferrique produit aussitôt une forte coloration rouge (caractère des dicétones β), est agitée avec une solution aqueuse d'acétate de cuivre ammoniacal (1) à 5 0/0; il se précipite presque aussitôt un composé cristallisé, vert foncé; au bout de 24 heures, on essore les cristaux et, après lavage à l'eau, on les dissout à chaud dans de l'alcool à 95°; par refroidissement, il se sépare des prismes fusibles à 132-133°, dont la solution chloroformique est bleue verdâtre, et qui ne sont autres que le composé cuprique du butyrylbenzoylméthane $\text{Cu} = \left(\text{CH} \begin{array}{l} \text{CO-C}^6\text{-H}^5 \\ \text{CO-C}^3\text{-H}^7 \end{array} \right)^2$. (Subst., 0^{gr}, 5784; Cu, 14.23 — calculé : 14.38) (Subst., 0^{gr}, 2660; H, 6.22; C, 64.79 — calculé : H, 5.89; C, 65.02).

En second lieu, comme toutes les acétones acétyléniques, le butyrylphénylacétylène est dédoublable par les alcalis. Sans étudier à fond cette décomposition, qui n'est qu'un cas particulier de la réaction générale découverte par nous dernièrement (2), nous avons reconnu, parmi les produits du dédoublement, le phénylacétylène à son odeur caractéristique et au précipité cristallin qu'il fournit avec le réactif de Béhal (nitrate d'argent en solution alcoolique), l'acide benzoïque à son point de fusion (122°), et l'acide butyrique à son odeur spéciale et au précipité qu'il fournit en solution neutre concentrée avec le nitrate d'argent.

Benzoylphénylacétylène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{C-CO-C}^6\text{H}^5$. — Ce composé a été préparé en condensant le phénylacétylène soit avec le benzoate d'amyle, soit avec le benzoate d'éthyle.

Si l'on emploie le benzoate d'amyle, on abandonne pendant

(1) Nous avons remarqué que l'addition préalable d'ammoniaque aux solutions d'acétate de cuivre, jusqu'à réaction de la liqueur à peine acide au tournesol, facilitait considérablement la formation des précipités cuivriques avec les dicétones β et les éthers β -cétoniques.

(2) Ch. MOUREU et R. DELANGE, Sur le dédoublement par les alcalis des acétones à fonction acétylénique (*Bull. Soc. chim.* 3^e série, t. 25, p. 418; 1901).

3 jours, à la température ambiante, la bouillie de carbure sodé (10^{gr},20 de phénylacétylène, 2^{gr},3 de sodium, 50 gr. d'éther absolu) en contact avec le benzoate d'amyle (19^{gr},20) dissous dans 30 gr. du même véhicule. La réaction est lente, et on n'observe aucune élévation de température; finalement, la majeure partie du carbure sodé est entrée en solution, et le mélange présente une coloration brune. On verse le tout sur de la glace pilée; on décante la liqueur étherée, on la lave, on la sèche, et on évapore l'éther au bain-marie. Avant de rectifier le résidu, il est utile de rassembler les produits de 2 ou 3 opérations semblables. Presque tout le phénylacétylène employé se récupère; entre 180 et 220° sous 30 mm., on recueille une huile (2 gr. environ pour 10^{gr},20 de phénylacétylène) acide au tournesol (acide benzoïque). Après avoir été débarrassé de l'acide benzoïque par des lavages à la soude étendue en solution étherée, le produit distille entre 195° et 205° sous 18 mm. et reste encore huileux. Refroidi par un mélange de glace et de sel, et amorcé par un cristal de benzoylphénylacétylène, il se prend tout entier en une masse compacte blanc-jaunâtre. On l'obtient à l'état de complète pureté par cristallisation dans la ligroïne légère (30-50°); les cristaux qui se déposent sont en feuillets blancs, légers, et fondent exactement à 49°,5. Le produit est de tous points identique au benzoylphénylacétylène qui prend naissance dans l'action du chlorure de benzoyle sur le phénylacétylène sodé (1). (Subst. 0^{gr},2855; H, 5.22; C, 86.77 — calculé: H, 4.85; C, 87.37 (2)).

L'opération est conduite d'une façon analogue quand on emploie le benzoate d'éthyle; on n'observe pas que le carbure sodé se dissolve sensiblement. On a effectué, en outre, la condensation en chauffant le mélange à reflux pendant 4 heures, et terminant ensuite à la façon habituelle; les résultats ont été approximativement les mêmes. Comme dans le cas du benzoate d'amyle, le benzoylphénylacétylène brut (180-220° sous 30 mm.) est souillé d'acide benzoïque, facile à enlever par des lavages alcalins; on

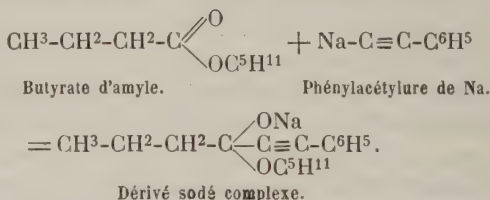
(1) Ch. MOUREU et R. DELANGE, Sur quelques acétones acétyléniques, et sur une nouvelle méthode de synthèse de dicétones β (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 25, p. 302; 1901).

(2) Malgré l'incontestable pureté du produit soumis à l'analyse, le chiffre en carbone est inférieur de 0.6 0/0 au chiffre théorique. De tels écarts ne sont pas rares, ainsi que nous l'avons remarqué, avec les composés acétyléniques, qui brûlent souvent très péniblement. Ils paraissent former tout d'abord, sous l'action de la chaleur, une sorte de charbon dont la combustion ultérieure serait fort difficile. Quoiqu'il en soit, on doit toujours faire la combustion de ces corps en présence d'un excès d'oxygène passant dans le tube à analyse dès le début.

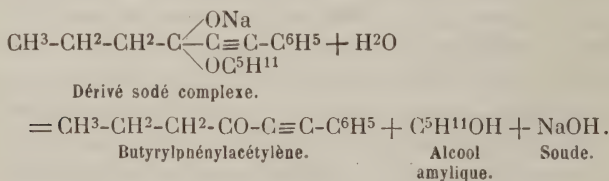
termine pareillement la purification par une nouvelle distillation, suivie d'une recristallisation dans la ligroïne légère.

Remarque. — Les deux cas précédents sont des exemples très nets de la formation d'acétones acétyléniques. Dans les diverses condensations décrites plus loin, l'acétone acétylénique prend naissance en trop petite quantité pour qu'il soit possible de l'isoler; et, contrairement à ce qui arrive dans les opérations précédentes, c'est l'éther β -cétonique qui se forme presque exclusivement.

Théorie de la formation des acétones acétyléniques. — Considérons, pour fixer les idées, le cas du butyrylphénylacétylène. Une molécule de butyrate d'amyloxy produit la dissolution, dans l'éther absolu, d'une molécule de phénylacétylure de sodium; le carbure sodé et l'éther-sel réagissent donc à molécules égales, en donnant un dérivé sodé complexe soluble dans l'éther, et la première phase de la réaction sera représentée par l'équation :



Cela étant admis, la formation du butyrylphénylacétylène s'explique aisément: l'action de l'eau sur le mélange détruit le dérivé sodé complexe, avec mise en liberté de l'acétone acétylénique, d'alcool amylique et de soude caustique.

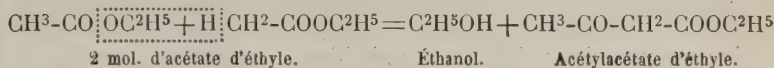


On retrouve toujours, en fait, une partie de l'alcool de l'éther-sel à l'état libre parmi les produits de la réaction.

II. — Synthèses d'éthers β -cétoniques.

La plupart des éthers β -cétoniques dont il va être question ont été préparés en condensant les éthers-sels tant avec le phénylacétylène qu'avec l'œnanthylidène. Le carbure sodé n'intervenant que comme agent intermédiaire, comme nous l'établirons plus loin, à

la façon du sodium ou de l'éthylate de sodium, l'éther β -cétonique formé est toujours le même dans les deux cas ; il ne dépend que de la nature de l'éther-sel traité, et il résulte, en bloc, de l'union de 2 molécules de ce dernier avec élimination d'une molécule de l'alcool entrant dans sa constitution ; ex. :



Quand on emploie l'œnanthylidène, dont le point d'ébullition est relativement bas (102°), la rectification des produits est notablement plus commode que quand on met en œuvre le phénylacétylène (142°) ; aussi est-ce le plus souvent les corps préparés avec l'œnanthylidène qui ont été soumis à l'analyse.

Autre remarque préalable importante : on sait qu'un procédé de synthèse classique des éthers β -cétoniques consiste à traiter les éthers-sels par le sodium. Or, les carbures sodés se préparent par l'action directe du sodium sur les carbures. Pour être certains que nos carbures sodés ne seraient pas mélangés de métal libre ayant échappé à l'attaque, nous avons constamment, dans nos opérations, employé un excès de carbure.

D'ailleurs, à supposer qu'une trace de métal fût présente, nous nous sommes assurés, en faisant agir directement sur les éthers-sels des quantités déjà appréciables de métal, qu'il ne se formait, dans des conditions identiques à celles de nos opérations, qu'une proportion insignifiante d'éther β -cétonique. Par un contrôle analogue, le même scrupule a été levé pour le cas où nos éthers-sels, d'ailleurs tous préparés par nous-mêmes et soigneusement rectifiés, seraient restés souillés de traces d'alcool non éthérifié, dont le dérivé sodé aurait pu agir comme agent de condensation.

Acétylacétate d'éthyle $\text{CH}^3\text{-CO-CH}^2\text{-CO}^2\text{-C}^2\text{H}^5$. — On prépare l'œnanthylidène sodé en chauffant ensemble à reflux pendant 2 heures, 14 gr. de carbure (quantité théorique $9^{\text{sr}},6$), $2^{\text{sr}},3$ de sodium pulvérisé, et 50 gr. d'éther absolu. La bouillie obtenue étant revenue à la température ordinaire, on l'ajoute peu à peu, en agitant, à $8^{\text{sr}},8$ d'acétate d'éthyle dilué dans 30 cc. du même véhicule. Le mélange s'échauffe peu à peu ; après 20 minutes de contact, il a atteint une température voisine de 30° , et le carbure sodé a presque entièrement disparu, faisant place à quelques flocons légers qui se déposent lentement. Au bout d'une heure le dépôt est sensiblement plus abondant, et le mélange présente une coloration jaune brun ; on verse alors le tout sur de la glace pilée, on

décante la couche étherée, on la lave à l'eau, on la sèche, on évapore l'éther, et on rectifie le résidu pour récupérer le carbure régénéré et isoler l'éther β -cétonique. On recueille, à 175-185° sous la pression normale, 2 gr. environ d'un liquide qui possède tous les caractères de l'acétylacétate d'éthyle.

Acétylacétate d'isopropyle $\text{CH}^3\text{-CO-CH}^2\text{-CO}^2\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$. — On opère comme dans l'exemple précédent, en mettant en œuvre 10^{gr},20 (1 moléc.) d'acétate d'isopropyle (bouillant à 89-91°). La température du mélange s'élève jusque vers 35°; au bout de 20 minutes, le carbure sodé ayant disparu, et la couleur du mélange étant jaune brun, on fait le traitement à la glace; on lave la couche étherée, on la sèche, et on fait la rectification sous pression réduite.

On obtient, par deux opérations semblables, 5 à 6 gr. d'une huile incolore, à odeur étherée, distillant à 75-76° sous 15 mm. Le produit se colore fortement en rouge par le chlorure ferrique en solution alcoolique, et donne avec la lessive de soude à 10 0/0 une solution limpide, d'où il est ultérieurement précipitable par l'acide sulfurique. Il distille presque tout entier à 185-187° sous la pression normale. (Subst., 0^{gr},2734; H, 8.60; C, 58.75 — calculé : H, 8.33; C, 58.33) (1).

Le dérivé cuprique $\text{Cu} \left(\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{C}^3\text{H}^7 \\ \text{CO-CH}^3 \end{smallmatrix} \right)^2$ se prépare facilement en agitant l'éther β -cétonique, préalablement dissous dans 3 volumes d'alcool, avec une solution aqueuse d'acétate de cuivre ammoniacal à 5 0/0. Il cristallise dans l'alcool absolu en aiguilles vert-pré, solubles dans le chloroforme, fusibles à 174°,5 (Subst., 0^{gr}, 6872; Cu, 18.40 — calculé : 18.18) (Subst., 0^{gr},3040; H, 6.48; C, 47.56 — calculé : H, 6.29; C, 48.07).

L'acétylacétate d'isopropyle, à notre connaissance, n'avait pas encore été décrit. En traitant, suivant la méthode classique, l'acétate d'isopropyle par le sodium métallique, nous avons obtenu très péniblement de petites quantités d'un liquide bouillant aux environs de 70° sous 15 mm.; ce produit colorait nettement en rouge le chlorure ferrique en solution alcoolique, et donnait par l'acétate de cuivre ammoniacal un composé cuprique identique au précédent.

Acétylacétate d'isobutyle $\text{CH}^3\text{-CO-CH}^2\text{-CO}^2\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. — On

(1) C'est le produit 75-76° sous 15 mm., non redistillé à la pression normale, qui a été analysé.

emploie 11^{gr},5 (1 mol.) d'acétate d'isobutyle (bouillant à 115-117°). Le mode opératoire et la marche générale de la réaction sont les mêmes que dans le cas de l'acétylacétate d'isopropyle. L'éther β -cétonique isolé distille à 89-90° sous 13 mm. Il est soluble dans la soude à 10 0/0 et est précipitable de la solution par l'acide sulfurique ; avec l'acétate de cuivre ammoniacal, il fournit aisément un composé cuprique vert, soluble dans le chloroforme, le benzène et la ligroïne. Redistillé à la pression normale, la majeure partie passe à 203-208° (les auteurs (1) indiquent des points d'ébullition variant de 198° à 206°).

L'analyse élémentaire, effectuée sur le produit distillant à 89-90° sous 13 mm. et non rectifié à la pression atmosphérique, démontre la présence d'une impureté, très vraisemblablement l'acétone acétylénique correspondante, dont la teneur en carbone est notablement plus élevée (Subst., 0^{gr},1875 ; H, 8.97 ; C, 62.47 — calculé : H, 8.86 ; C, 60.75).

Acétylacétate d'amyle $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO}_2\text{C}^5\text{H}_{11}$. — On emploie, pour 14 gr. d'œnanthylidène, 13 gr. (1 mol.) d'acétate d'amyle (bouillant à 141-142°). Chaque opération donne 3^{gr},50 d'un liquide huileux distillant à 105-108° sous 15 mm. Le produit colore fortement le chlorure ferrique, fournit avec la soude à 10 0/0 une solution d'où l'acide sulfurique peut le précipiter, et donne rapidement avec l'acétate de cuivre ammoniacal un précipité vert cristallisé, soluble dans le benzène, la ligroïne et le chloroforme (Subst., 0^{gr},2235 ; H, 9.46 ; C, 64.27 — calculé : H, 9.3 ; C, 62.79) (2).

L'acétylacétate d'amyle a pu, en outre, être isolé sensiblement pur en employant le phénylacétylène (12 gr. au lieu de la quantité théorique 10^{gr},20). Le mode opératoire est semblable aux précédents. Le produit obtenu, rectifié d'abord dans le vide, puis sous la pression normale, passait presque en entier à 221-224° [les auteurs (3) indiquent des points d'ébullition variant de 217° à 223°]. (Subst., 0^{gr},2188 ; H, 9.76 ; C, 61.86 — calculé : H, 9.3 ; C, 62.79).

Propionylpropionate d'éthyle (méthylpropionylacétate d'éthyle) $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{CO-C}^2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}^3\text{H}_7 \end{smallmatrix}$. — On ajoute peu à peu une bouillie d'œnanthylidène sodé, préparée avec 14 gr. de carbure, 2^{gr},3 de sodium et

(1) EMMERLING et OPPENHEIM, *D. ch. G.*, t. 9, p. 1097. — PETERS, *Ann. Lieb.*, t. 257, p. 357.

(2) L'acétylœnanthylidène, qui est l'acétone acétylénique correspondante, renferme 10.1 0/0 d'hydrogène et 78.3 0/0 de carbone. Sa présence en faible quantité dans l'éther β -cétonique explique l'écart d'analyse.

(3) CONRAD, *Ann. Lieb.*, t. 186, p. 229. — PETERS, *loc. cit.*

50 gr. d'éther absolu, à 10^{gr},2 de propionate d'éthyle (bouillant à 98-102°) dilué dans 30 gr. du même solvant. La masse s'échauffe progressivement jusqu'à la température de 30°; après une demi-heure de contact, la totalité du carbure sodé a sensiblement disparu. Au bout de 2 heures, la liqueur étant toujours presque entièrement limpide, on verse le tout sur un excès de glace pilée; la préparation est ensuite terminée à la façon habituelle.

On a isolé par rectification, avec deux opérations semblables, 4 gr. d'un liquide distillant à 82-85° sous 12 mm. Redistillé à la pression ordinaire, le produit passe en majeure partie à 196-200°. Cette portion, traitée par la lessive des savonniers, donne, au bout de quelques instants, un magma blanc-jaunâtre constitué évidemment par le dérivé sodé; additionné en solution alcoolique d'une trace de chlorure ferrique, elle produit, après quelques secondes, une coloration violette (Subst., 0^{gr},3110; H, 9.09; C, 62.39 — calculé: H, 8.86; C, 60.76).

En traitant par l'alcool le produit de l'action du chlorure ferrique anhydre sur le chlorure de propionyle, M. Hamonet a déjà obtenu le même composé, mais certainement plus pur; le produit bouillait à 196-197° et donnait de bons chiffres à l'analyse (1). MM. Oppenheim et Hellon l'ont en outre préparé en faisant réagir le sodium sur le propionate d'éthyle (2).

Propionylpropionate d'isobutyle (méthylpropionylacétate d'isobutyle) $\text{CH}^3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{CO-C}^2\text{H}^5 \\ \text{CO}_2\text{-C}^4\text{H}^9 \end{smallmatrix}$. — L'opération est analogue à la précédente; on a employé 13 gr. (1 moléc.) de propionate d'isobutyle (bouillant à 135-140°), et on a fait le traitement à la glace au bout d'une heure. Par rectification, on isole, pour 13 gr. de propionate d'isobutyle, 4^{gr},50 d'éther β cétonique distillant à 99-100° sous 11 mm. Le corps en solution alcoolique se colore en violet par le chlorure ferrique. Mais la coloration n'est pas immédiate et n'apparaît qu'après quelques secondes; traité par la lessive des savonniers, il produit, comme le propionylpropionate d'éthyle, un abondant magma blanc (Subst., 0^{gr},3663; H, 9.70; C, 65.55 — calculé: H, 9.67; C, 64.52).

Nous n'avons pas trouvé ce composé décrit dans la littérature chimique. Son identité est hors de conteste; néanmoins, comme, d'après son analyse, il n'est pas entièrement pur, nous n'avons pas cru devoir en déterminer d'autres constantes physiques que le

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 2, p. 338.

(2) *D. ch. G.*, t. 10, 699.

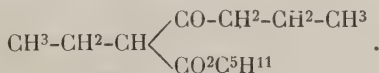
point d'ébullition, lequel est certainement d'ailleurs très proche de l'exactitude.

Butyrylbutyrate d'éthyle (éthylbutyrylacétate d'éthyle)
 $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH} \begin{cases} \text{CO-CH}^2\text{-CH}^2\text{CH}^3 \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{cases}$. — On ajoute la bouillie d'œnanthylidène sodé (14 gr. d'œnanthylidène, 2^{gr},3 de sodium et 50 gr. d'éther anhydre) au butyrate d'éthyle (11^{gr},6) dilué dans 30 gr. d'éther absolu. La masse s'échauffe spontanément jusqu'à la température d'environ 25° et prend une couleur cannelle; après une heure, presque tout le carbure sodé a disparu; au bout de 20 heures, le mélange présentant toujours le même aspect, on fait le traitement à la glace et on termine la préparation comme à l'ordinaire.

Avec deux opérations semblables, on récolte 5 gr. environ d'un liquide huileux, distillant à 96-99° sous 10 mm. Redistillé à la pression ordinaire, le produit passe en majeure partie entre 215 et 220°. Cette partie, mise en solution alcoolique, se colore en violet quelques secondes après l'addition de chlorure ferrique très étendu; elle se transforme en un magma blanc jaunâtre sous l'action de la lessive des savonniers; sa densité à 0° est 0.961 (subst.: 0,2412; H, 9.88; C, 65.24 — calculé: H, 9.67; C, 64.51).

Ces chiffres témoignent que le produit soumis à l'analyse n'était pas loin de l'état de pureté complète. Les constantes physiques sont d'ailleurs voisines de celles qu'à données pour ce corps M. Hamonet; le butyrylbutyrate d'éthyle préparé par ce savant, en traitant par l'alcool le produit de l'action du chlorure ferrique sur le chlorure de butyryle, distillait à 217-219° et avait pour densité à 0°, 0,9713 (1).

Butyrylbutyrate d'amyle (éthylbutyrylacétate d'amyle):



On emploie, pour la proportion ordinaire (14 gr.) d'œnanthylidène, 15^{gr},8 de butyrate d'amyle (bouillant à 176-180°). Le mélange s'échauffe jusqu'à 25°, et le carbure a totalement disparu après une demi-heure de contact; au bout d'une heure, la liqueur commence à se troubler par l'apparition d'un précipité floconneux et présente une couleur cannelle; on verse alors le tout sur de la glace pilée, et on termine la préparation comme à l'habitude.

En faisant trois opérations semblables, on récolte 11 à 12 gr.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 2, p. 388.

d'une huile passant à 125-130° sous 9 mm. Rectifiée avec soin, elle distille en majeure partie à 125-127° sous la même pression ; le produit se comporte vis-à-vis de la lessive des savonniers et du chlorure ferrique comme les trois éthers β -cétoniques précédents (substance : 0,2900 ; H, 10.59 ; C, 69.24 — calculé : H, 10.52 ; C, 68.42).

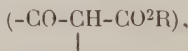
Le butyrylbutyrate d'amyle, à notre connaissance, n'avait pas encore été décrit. On voit, d'après l'analyse que nous l'avons obtenu presque complètement pur.

Nous ferons remarquer la différence radicale d'action du phényl-acétylène sodé et de l'œnanthylidène sodé sur le même éther-sel, le butyrate d'amyle. L'emploi du premier de ces carbures conduit à une acétone acétylénique (voir plus haut), et la mise en œuvre du second à un éther- β -cétonique.

Remarque. — Contrairement aux éthers acétylacétiques, qui fournissent aisément des composés cupriques cristallisés, les éthers propionylpropioniques et butyrylbutyriques ne nous ont donné, avec la solution d'acétate de cuivre, que des précipités amorphes et gélatineux. Nos diverses tentatives en vue de faire cristalliser ces précipités ont échoué. Il nous ont d'ailleurs paru insolubles dans les dissolvants neutres usuels, et ils se décomposent en brunissant quand on les chauffe avec de l'eau ou de l'alcool à l'ébullition. L'état cristallin, pour ces sortes de substances, exige-t-il la présence, comme dans les éthers acétylacétiques



de 2 atomes d'hydrogène substituables entre le carbonyle et le carboxyle dans les éthers β -cétoniques correspondants ? En ce cas, les éthers propionylpropioniques et butyrylburyriques

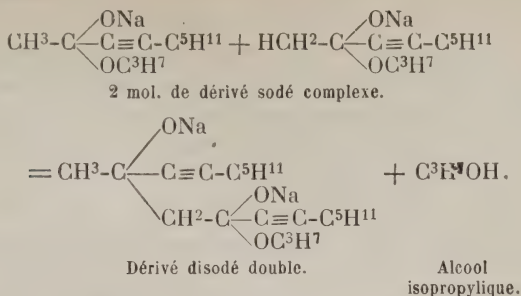


n'ayant qu'un seul atome d'hydrogène actif, ne doivent pas donner de composés cupriques cristallisés.

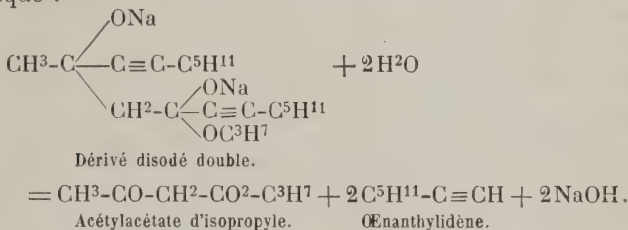
Théorie de la formation des éthers β -cétoniques. — On a déjà vu, à propos de la production des acétones acétyléniques, que le premier effet de l'action des éthers-sels sur les carbures était la production d'un dérivé sodé complexe soluble dans l'éther.

Il est évident que la formation d'éther β -cétonique exige le concours de 2 molécules de ce dérivé. En considérant, pour fixer les idées, le cas de l'acétate d'isopropyle et de l'œnanthylidène, voici comment on peut concevoir cette formation. Tout d'abord 2 molé-

cules de dérivé sodé complexe se combinent avec production d'un dérivé disodé double et élimination d'alcool isopropylique, de la façon suivante :



L'action de l'eau décompose ensuite le dérivé disodé double, avec mise en liberté d'éther β -cétonique, de carbure et de soude caustique :



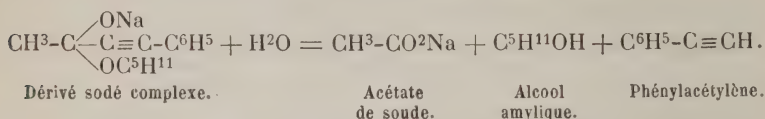
En fait, on retrouve bien, parmi les produits de la réaction, et une partie de l'alcool de l'éther-sel, et du carbure acétylénique. Il est clair, d'après cette théorie, que seuls les éthers-sels où le carbone voisin du carboxyle porte de l'hydrogène peuvent donner des éthers β -cétoniques.

III. — Réactions secondaires.

Les réactions donnant naissance aux acétones acétyléniques et aux éthers β -cétoniques ne sont pas les seules qui se produisent dans le traitement par l'eau du mélange brut de la condensation des éthers-sels avec les carbures acétyléniques vrais.

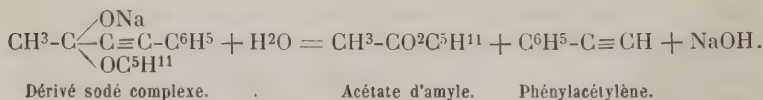
a) En premier lieu, nous devons signaler la formation, en proportion quelquefois notable, du sel alcalin de l'acide de l'éther-sel traité. Ce fait est facile à constater par un titrage immédiat de la liqueur alcaline après le traitement à l'eau glacée ; il manque toujours une certaine quantité de soude. Nous avons, d'ailleurs, dans maintes préparations d'éthers acétylacétiques, caractérisé nettement par des réactions spécifiques l'acide acétique dans la

liqueur alcaline. La proportion d'acide formé paraît dépendre de certaines conditions que nous n'avons pas autrement précisées, telles que la durée du contact du carbure sodé et de l'éther-sel, la température à laquelle on fait la condensation, etc. Quoiqu'il en soit, sa production est facile à expliquer : si l'on considère, par exemple, le cas de l'acétate d'amyle et du phénylacétylène, il suffit d'admettre qu'une partie du dérivé sodé complexe est détruit par l'eau, avec formation d'acétate de soude et mise en liberté d'acétate d'amyle et de phénylacétylène :



Cette manière de voir exige simplement que l'on rencontre de l'alcool amylique et du phénylacétylène parmi les produits de la réaction, deux faits précis qui se constatent toujours.

b) Nous avons vu plus haut que si, à la vérité, nos réactions donnent à la fois l'acétone acétylénique et l'éther β -cétonique, l'un des deux produits, dont l'espèce varie suivant les cas, prédomine toujours considérablement par rapport à l'autre, comme l'indiquent les analyses. Or, il se trouve que les rendements, faibles dans certaines condensations, ne dépassent pas 40 0/0 dans les cas les plus favorables ; et, d'ailleurs, si l'on totalise les effets des deux réactions et ceux de la réaction productrice de sel alcalin, la régénération de la majeure partie du carbure mis en œuvre, qui est un fait d'expérience, demeure inexpiquée. On s'en rend facilement compte en admettant qu'une partie du dérivé sodé complexe se décompose, au contact de l'eau, avec mise en liberté pure et simple d'éther-sel, de carbure et de soude caustique, exemple :



Il est possible que si, avant le traitement à la glace, on substitue un résidu alcoolique ou acide à l'atome de sodium du dérivé sodé complexe, le nouveau composé ne soit plus décomposable sous l'action de l'eau, et puisse être isolé à l'état pur.

Une remarque analogue doit d'ailleurs être faite relativement au dérivé disodé double soluble dans l'éther, dont nous avons admis l'existence pour expliquer le mécanisme de la formation des

éthers β -cétoniques. Nous reviendrons plus tard sur ces points particuliers.

c) Nous avons observé que le benzoylphénylacétylène brut (180-200° sous 30 mm.) résultant de la condensation du benzoate d'éthyle $C^6H^5-COOC^2H^5$ avec le phénylacétylène, se colorait en rouge par le chlorure ferrique en solution alcoolique. En condensant de même l'isobutyrate d'isopropyle $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH-CO^2-C^3H^7$ avec l'œnanthylidène, nous avons obtenu un liquide distillant à 104-108° sous 10 mm., dont la composition se rapproche de celle de l'isobutyryl-œnanthylidène $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH-CO-C \equiv CC^5H^{11}$ (substance : H, 10.8 ; C, 77.86 — calculé : H, 10.84 ; C, 79.52), et qui se colore également en rouge par le chlorure ferrique.

Or, on voit immédiatement que le benzoate d'éthyle, étant donnée sa structure même, ne saurait donner d'éther β -cétonique. Quant à l'éther isobutyrique, s'il fournit dans la réaction une certaine

quantité de l'éther β -cétonique $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > C \begin{cases} CO-CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \\ CO^2C^3H^7 \end{cases}$, comme ce

dernier ne possède pas d'hydrogène uni au carbone intéressé, il ne doit pas se colorer par le chlorure ferrique.

Nous sommes donc fondés à supposer que la coloration en question est peut-être due à la présence de faibles quantités de dicétone β , résultant de l'hydratation de l'acétone acétylénique. Sous l'action de l'eau, le dérivé sodé complexe fixerait d'abord une molécule d'eau par ouverture de la liaison acétylénique ; il se décomposerait ensuite en dicétone β , alcool et soude caustique. Il se produirait donc ainsi dans nos condensations des traces de dicétones β .

d) En dehors des matières soumises à l'analyse, nous avons constamment remarqué la formation, dans nos opérations, de petites quantités de produits de condensation plus avancée. C'est ainsi que l'acétylacétate d'amyle provenant de la condensation de l'acétate d'amyle par le phénylacétylène abandonne, après qu'on a séparé le produit distillant au-dessous de 224° sous la pression normale, un résidu qui se prend en masse cristalline par refroidissement ; si on essore ce résidu sur de la porcelaine poreuse et qu'on le fasse cristalliser dans la ligroïne légère, les cristaux blancs qui se déposent fondent à 109-110°, et leur solution alcoolique est colorée en jaune intense par le chlorure ferrique. L'étude de ces produits n'a pas été poursuivie.

e) Enfin, dernière observation d'ordre également général, les

dérivés sodés complexes existent peut-être sous divers états moléculaires, différant les uns des autres par leur solubilité dans le milieu ambiant. Durant l'action de certains carbures sodés sur certains éthers-sels en présence d'éther absolu, nous avons pu voir, à une liqueur un moment limpide, succéder au bout de quelque temps un mélange plus ou moins trouble et quelquefois même complètement pris en masse.

Il est d'ailleurs possible que ces variations d'aspect extérieur trahissent de véritables réactions chimiques plus ou moins réversibles entre les composés en présence, et non plus un simple changement d'état moléculaire. Quoi qu'il en soit, la température à laquelle est maintenu le mélange réagissant paraît influencer notablement sur ces phénomènes, que nous nous bornerons pour le moment à signaler.

**N° 63. — Sur l'extraction des sucres réducteurs (monoses);
par M. C. TANRET.**

Il est quelquefois fort difficile de déterminer la nature des sucres qui existent dans un mélange, quand des sucres hydrolysables y sont accompagnés de sucres réducteurs ou de principes non encore étudiés. Si on se contente de l'examen polarimétrique et de l'essai à la liqueur de Fehling avant et après l'action des acides et des ferments, on s'expose à confondre entre eux des sucres qui donnent les mêmes produits de déboulement; on peut avoir ainsi des indications, souvent même des probabilités, mais rien de plus. Pour que la certitude s'impose, il faut soit isoler les sucres, soit obtenir un ou plusieurs de leurs dérivés qui soient bien caractéristiques. Quelques-uns cependant de ces derniers, pouvant se produire à la suite des réactions mises en jeu, n'apprennent pas si le sucre qu'ils servent à caractériser était libre ou non: l'oxydation par l'acide nitrique donnant, par exemple, de l'acide saccharique avec les glucosides comme avec le glucose, ou de l'acide mucique avec les galactosides comme avec le galactose.

Le problème serait, à mon avis, bien simplifié si on pouvait scinder le mélange sucré en deux portions, l'une qui contiendrait les sucres hydrolysables et l'autre, les monoses; on n'aurait plus ensuite qu'à séparer les uns et les autres par les méthodes ordinaires. J'ai essayé d'y arriver au moyen de la phénylhydrazine. Théoriquement, il s'agissait de transformer les monoses en phénylhydrazones, d'extraire celles-ci, puis de les décomposer pour en libérer les sucres. Mais une fois les hydrazones formées, comment

les retirer d'une solution souvent complexe? J'ai pensé qu'on y arriverait en agitant cette solution avec un solvant convenable, insoluble ou peu soluble dans l'eau, comme on sait le faire avec l'éther pour les acides organiques (Berthelot et Jungfleisch). Celui qui m'a le mieux réussi est l'éther acétique (1).

Pour connaître la valeur du procédé, j'ai fait de nombreuses expériences dont je rapporterai quelques-unes; elle montreront la marche que j'ai été amené à adopter.

Glucose. — Du glucose anhydre a été dissous à chaud dans son poids d'eau, puis après refroidissement, on a ajouté la quantité théorique de phénylhydrazine. Plusieurs flacons ont été ainsi préparés. Après 15 jours, la moitié du glucose s'était combinée à la phénylhydrazine; après 6 mois, près de $9/10^{\circ}$. Avec moitié plus de phénylhydrazine, la proportion du glucose combiné en 15 jours était des $2/3$. Il y a donc avantage à employer un excès de base, mais il n'y a encore là rien de pratique.

En opérant à chaud on pouvait craindre l'altération du produit. Celle-ci est cependant assez limitée si on ne chauffe que le temps strictement nécessaire, soit, d'après mes essais, 20 minutes à 100° . D'autre part, et comme on pouvait s'y attendre, il échappe d'autant plus de glucose à la réaction que la solution est plus étendue: d'où nécessité d'employer aussi peu d'eau que possible; un poids d'eau égal à celui du sucre est ce qui réussit le mieux.

Glucose anhydre, 5 gr.; H^2O , 5 gr.; phénylhydrazine, 6 gr. (Théorie, 3 gr.). On a dissous le glucose à chaud, ajouté la phénylhydrazine, scellé le matras et chauffé 20 minutes dans l'eau bouillante. Après refroidissement, on a enlevé l'excès de phénylhydrazine en agitant la liqueur à plusieurs reprises avec de la benzine (2). Après le départ de la phénylhydrazine, l'hydrazone s'est prise en masse (3), on l'a traitée par 100 gr. éther acétique sec: tout s'est dissous. On a distillé l'éther acétique sous pression réduite et dissous le résidu d'hydrazone dans 60 à 80 gr. d'eau.

(1) Le glucose et le lévulose ne sont pas complètement insolubles dans l'éther acétique légèrement aqueux. Une solution de 2 gr. glucose dans 3 gr. eau, agitée avec 100 gr. éther acétique sec, lui a abandonné $0^{\text{sr}},075$ glucose et $2^{\text{sr}},18$ H^2O . Avec le lévulose, l'éther acétique a pris dans ces mêmes conditions $0^{\text{sr}},10$ de sucre.

Les hydrazones sont bien plus solubles dans l'éther acétique saturé d'eau que dans l'éther sec. La phénylhydrazone du glucose se dissout, par exemple, dans 8 à 10 p. d'éther aqueux ($t = 15^{\circ}$) et dans 30 p. d'éther acétique sec.

(2) On peut aussi se servir d'éther; mais alors le rendement est moins bon, une partie de l'hydrazone se dissolvant dans l'éther à la faveur de la phénylhydrazine.

(3) L'hydrazone reste en solution pour peu que la base soit carbonatée.

Il s'est alors formé un précipité floconneux d'osazone qui paraissait très abondant, mais qui, recueilli et séché, ne pesait que 0^{gr},05; (dorénavant, on ne s'en préoccupera pas et on évitera une filtration inutile, plusieurs opérations en ayant donné le même poids.) On a ajouté à la solution un excès d'aldéhyde benzoïque (4 gr.) et on a chauffé 2 heures en matras scellé au bain-marie bouillant pour décomposer l'hydrazone. Quand la liqueur a été refroidie, on l'a passée à la trompe, concentrée à 1/4, épuisée à l'éther et passée au noir. Elle contenait 4^{gr},65 glucose anhydre avec $\alpha_D + 48^\circ$ (brut). Cette solution convenablement concentrée s'est prise en masse cristalline du jour au lendemain. Le glucose lavé à l'alcool à 80° avait alors un pouvoir rotatoire normal.

Avec 7^{gr},5 d'eau au lieu de 5 gr., il a échappé à la réaction 0^{gr},14 glucose et avec 10 gr. eau, 0^{gr},50.

Lévulose. — Le lévulose se combine également bien à la phénylhydrazine à froid et à chaud. Un peu plus cependant que pour le glucose reste libre. En opérant comme pour le glucose, on a retrouvé dans la partie non dissoute par l'éther acétique 0^{gr},60 sucre après avoir chauffé 20 minutes à 100°, 5 gr. de lévulose avec 5 gr. H²O et 6 gr. phénylhydrazine, et 0^{gr},90 sucre libre avec 7^{gr},5 H²O. Dans le premier cas on a obtenu de la décomposition de l'hydrazone 3^{gr},85 lévulose avec $\alpha_D - 83^\circ,3$ (brut). Pour une chauffe de 15 minutes à 100° et 7^{gr},5 H²O, le lévulose régénéré avait $\alpha_D - 86^\circ,3$ (brut); 1 gr. n'avait pas réagi; et pour une chauffe de 30 minutes $\alpha_D - 68^\circ,3$. Après le traitement par l'éther acétique, il se dépose toujours de 0^{gr},05 à 0^{gr},07 d'hydrazone blanche de mannose (fusible à 210° en 4 à 5 secondes, et à 206° en 15 secondes).

Sucre interverti. — La phénylhydrazine se combinant dans le même temps avec plus de glucose que de lévulose, le sucre interverti qu'on retirera d'une solution au moyen de ces hydrazones devra être moins lévogyre. C'est bien ce que l'expérience a montré.

I. Sucre interverti ($\alpha_D - 19^\circ,3$), 5 gr.; H²O, 10 gr.; phénylhydrazine, 6 gr. (20' à 100°). Employé 110 gr. éther acétique; — trouvé, sucre non combiné, 1^{gr},20 $\alpha_D - 27^\circ$.

II. Sucre interverti, 5 gr.; H²O, 7^{gr},50, etc. Sucre non combiné, 0^{gr},77 $\alpha_D - 31^\circ$.

III. Sucre interverti, 5 gr.; H²O, 5 gr., etc. Sucre non combiné, 0^{gr},20 $\alpha_D - 31^\circ$.

Le sucre interverti régénéré des trois opérations avait $\alpha_D - 8^\circ,26$.

Galactose. Rhamnose. — Les hydrazones de ces deux sucres sont données comme très solubles dans l'eau, sans indication de solubilité. Celles que j'ai obtenues le sont cependant assez peu à froid. D'après mes observations, il faut un peu plus de 80 parties d'eau à 15° pour dissoudre, en 24 heures, l'hydrazone du rhamnose (1), et 60 parties pour celle du galactose. On pourrait donc mettre à profit, dans quelques cas, la faible solubilité de leurs phénylhydrazones pour séparer le rhamnose et le galactose d'autres sucres à hydrazones plus solubles. En traitant par la phénylhydrazine des solutions contenant 2^{gr},50 glucose et 0^{gr},50 rhamnose ou galactose, j'ai obtenu, après traitement par l'eau du mélange des hydrazones, 0^{gr},50 d'hydrazone de chacun des derniers sucres, ce qui correspond à 0^{gr},33 galactose ou rhamnose (anhydre) (2).

Sorbose. — Le sorbose régénéré de son hydrazone avait $\alpha_D - 38^{\circ},8$ (brut). Le sucre primitif avait $\alpha_D - 42^{\circ},2$.

Xylose. — L'hydrazone de ce pentose est aussi très soluble dans l'eau. Le sucre régénéré avait $\alpha_D + 19^{\circ},5$ (brut), il n'était donc pas altéré.

Arabinose. — Je n'ai vu indiqué nulle part la phénylhydrazone de l'arabinose; elle est cependant très facile à préparer. On dissout l'arabinose dans son poids d'eau, on ajoute le double de la phénylhydrazine théorique et on chauffe 20 minutes à 100° en matras scellé. Après refroidissement, le tout est pris en une masse gélatineuse transparente. On la liquéfie à une douce chaleur et on l'agite avec de l'éther ou de la benzine pour enlever l'excès de phénylhydrazine. L'hydrazone cristallise aussitôt. On la passe à la trompe et, après lavage à la benzine et à l'eau, on la purifie en la dissolvant dans 8 p. d'alcool absolu bouillant. Elle s'en dépose par refroidissement en fines aiguilles blanches, fusibles à 153° (bloc Maquenne), solubles à 15° dans 75 p. d'alcool absolu, 30 p. d'alcool à 90° et 85 p. d'eau. Cette phénylhydrazone est faiblement dextrogyre : $\alpha_D + 2^{\circ},5$ (en solution légèrement sursaturée dans l'alcool à 80°) (3).

(1) Mon hydrazone de rhamnose avait le même point de fusion (160°) que celle de Jacoby (159° d'après Tollens), mais un pouvoir rotatoire différent. Tollens donne $\alpha_D + 54^{\circ},2$. J'ai trouvé pour la mienne $\alpha_D + 27^{\circ}$ en solution dans l'alcool à 80°, et $\alpha_D + 30^{\circ}$ dans l'éther acétique saturé d'eau.

(2) La phénylhydrazone du glucose est soluble dans quelques parties d'eau froide. Quand la solution est ainsi étendue, on la sature de sulfate de magnésie qui précipite l'hydrazone; celle-ci passe alors en entier dans l'éther acétique.

(3) Toutes les phénylhydrazones n'ont donc pas un pouvoir rotatoire de sens

Le rendement en phénylhydrazone brute est presque théorique.

Sucres réducteurs hydrolysables. — Les hydrazones du lactose et du maltose (les seules examinées) sont très solubles dans l'alcool absolu, mais peu dans l'éther acétique (0,25 0/0). D'autre part, elles retiennent énergiquement les hydrazones des glucoses auxquelles elles sont mélangées, de sorte que pour faire passer celles-ci dans l'éther acétique, on est obligé d'en employer une quantité telle que le sucre à régénérer est notablement souillé de maltose ou de lactose. La marche à suivre sera donc modifiée selon le sucre qu'on voudra plus spécialement extraire : si c'est le monose, on emploiera une quantité restreinte d'éther acétique ; si c'est le sucre hydrolysable, on épuisera plus à fond le mélange des hydrazones, et pour cela on aura soin de le redissoudre dans un peu d'eau chaque fois que l'éther acétique l'aura assez déshydraté pour le faire adhérer aux parois du vase, ou si l'on préfère, on se servira d'éther acétique saturé d'eau. On dissoudra le résidu dans quelques parties d'alcool absolu et on attendra que les sucres non réducteurs qui pourraient se trouver dans le mélange aient cristallisé. Après avoir séparé ceux-ci, s'il y a lieu, on chasse l'alcool et on traite par l'aldéhyde benzoïque.

I. Lévulose, $2^{\text{gr}},5$; maltose, $2^{\text{gr}},5$; H_2O , 5 gr. ; phénylhydrazine, 6 gr. ($20'$ à 100°). Avec 100 gr. éther acétique, retiré $1^{\text{gr}},73$ lévulose α_{D} — $53^\circ,3$ (brut).

II. Glucose, $2^{\text{gr}},5$; maltose, $2^{\text{gr}},5$, etc. Avec 130 gr. éther acétique, retiré $1^{\text{gr}},65$ glucose α_{D} + $60^\circ,4$ (brut).

III. Lévulose, $2^{\text{gr}},5$; lactose, $2^{\text{gr}},5$, etc. Avec 135 gr. éther acétique, retiré $1^{\text{gr}},89$ lévulose α_{D} — $68^\circ,6$ (brut).

IV. Glucose, $2^{\text{gr}},5$; maltose, $2^{\text{gr}},5$, etc. Avec 260 gr. éther acétique, retiré $2^{\text{gr}},48$ glucose α_{D} + $62^\circ,5$ (brut). Le résidu non dissous par l'éther acétique, après traitement par l'aldéhyde benzoïque, avait α_{D} + $108^\circ,2$ ($2^{\text{gr}},22$).

On a concentré cette dernière solution ; le lendemain elle avait cristallisé. Le glucose étant plus soluble que le maltose dans l'alcool méthylique, on a délayé la masse dans plusieurs fois son poids de cet alcool et filtré. Le produit non dissous pesait sec $0^{\text{gr}},266$. C'était du maltose pur α_{D} + $132^\circ,5$ (v. $9^{\text{cc}},4$; α + $7^\circ,5$).

On a pu encore obtenir du glucose presque pur d'un mélange à

contraire à celui de leur sucre. C'est ainsi que j'ai remarqué, au cours de ce travail, que celles du sorbose et du lévulose sont lévogyres, et celle du maltose dextrogyre, comme l'est aussi celle du rhamnose.

parties égales de glucose et de maltose en employant moitié moins de phénylhydrazine, soit la quantité théorique seulement.

Glucose, 5 gr.; maltose, 5 gr.; H^2O , 10 gr.; phénylhydrazine, 6 gr. Avec 200 gr. éther acétique, retiré 1^{er},86 glucose anhydre $\alpha_D + 53^\circ$ (brut).

Ce procédé d'extraction des monoses qui est excellent en théorie l'est moins cependant en pratique. En lisant le détail des expériences, on a pu remarquer où il laisse à désirer : une partie des sucres passe à l'état d'osazones, une autre peut échapper à la réaction et les sucres retirés de leurs hydrazones ont un pouvoir rotatoire brut un peu différent de leur pouvoir normal.

Quand on opère avec des sucres purs, le poids des osazones qui se séparent par addition d'eau au résidu d'hydrazones laissé par l'éther acétique est généralement le 1/100^e de celui des sucres. Il faut ajouter celui des osazones restées en solution, de sorte qu'il peut y avoir, de ce chef, 2 à 3/100 des sucres ainsi disparus (1). Mais si les sucres sont souillés de sels, la formation d'osazones est plus grande. On aura donc soin d'éliminer le plus possible les sels par un traitement préalable à l'alcool.

On a vu que lorsqu'on emploie des solutions sucrées aussi concentrées que possible, la partie qui échappe à la réaction est nulle ou très minime. Comme elle reste néanmoins toujours trop élevée pour le lévulose, on pourrait pour un dosage approximatif, soit en tenir compte par le calcul, soit faire subir un deuxième traitement par la phénylhydrazine à la partie non dissoute par l'éther acétique. Mais ce qu'il y a de plus grave à lui reprocher, c'est l'altération que subissent les sucres sous l'influence de la phénylhydrazine. Lobry de Bruyn et Van Ekenstein ont vu que les bases transforment les sucres réducteurs en d'autres sucres, le glucose en lévulose et mannose, le lévulose en mannose et glucose, etc. Il se produit quelque chose d'analogue avec la phénylhydrazine. L'abaissement du pouvoir rotatoire du glucose de $\alpha_D + 52^\circ,5$ à $\alpha_D + 48^\circ$ paraît surtout dû à la présence de lévulose, dont il y aurait ainsi 1/25^e environ (en admettant qu'il n'y ait pas d'impuretés provenant de produits hydraziniques). De fait, le sucre régénéré donne très fortement la réaction de Sélinavof (résorcine et ClH) caractéristique des cétooses. Quant à l'action de la phénylhydrazine sur le lévulose, j'ai déjà noté la formation de mannose

(1) Cette perte serait évidemment plus forte si l'on n'avait pas soin d'employer un éther acétique bien neutre.

dont de l'hydrazone a été séparée après le traitement par l'éther acétique et dont une autre partie a dû entrer en solution. Il en est d'autant plus souillé que la chauffe a été plus longue, comme on l'a vu par l'abaissement de son pouvoir rotatoire qui est tombé de $\alpha_D - 92^\circ$ à $\alpha_D - 86^\circ,3$ pour $15'$ à 100° , à $\alpha_D - 83^\circ,3$ pour $20'$ et à $\alpha_D - 68^\circ,5$ pour $30'$.

La réaction de la phénylhydrazine sur les sucres réducteurs peut donc en faire apparaître d'autres qui n'existaient pas auparavant. La conséquence à tirer de ce fait c'est que, pour conclure à la présence du lévulose et du mannose dans une liqueur, il faudra les y déceler avant de chauffer avec la phénylhydrazine, comme on doit le faire pour le mannose dans le cas où on aurait eu à précipiter du lévulose par la chaux.

J'ajouterai comme précaution bonne à prendre avant le traitement d'un mélange inconnu par la phénylhydrazine, son épuisement par l'éther acétique, afin que celui qui servira à l'extraction des hydrazones ne soit pas souillé de matières qui y seraient solubles. On devra aussi bien neutraliser la solution sucrée pour diminuer le plus possible la formation d'osazones.

En résumé, malgré les quelques inconvénients qu'il présente, ce procédé à la phénylhydrazine permet de retirer d'un mélange de 77 0/0 (lévulose) à 92 0/0 (glucose) des monoses qu'il contient. Il m'a déjà été très utile et je ne doute pas qu'il ne rende de réels services dans les recherches de chimie végétale ou animale.

N° 64. — Sur quelques phénols iodés ; par M. P. BRENANS.

Dans l'action de l'iode sur le phénate de soude en suspension dans le sulfure de carbone, M. Schall (1) a obtenu avec l'orthoiodophénol un triiodophénol et un diiodophénol dont il n'a pas donné la constitution.

Les présentes recherches établissent que le dérivé triiodé est le composé $\text{OH-C}^6\text{H}_2\text{-I}_3$ (1.2.4.6), le diiodé étant $\text{OH-C}^6\text{H}_3\text{-I}_2$ (1.2.6).

I. TRIIODOPHÉNOL $\text{OH-C}^6\text{H}_2\text{-I}_3$ (1.2.4.6). — J'ai répété la réaction ci-dessus indiquée et constaté que le point de fusion (156°) et les propriétés du corps triiodé obtenu l'identifient au triiodophénol (1.2.4.6). La même identité a été établie en préparant son *éther éthylique* $\text{C}^2\text{H}_5\text{-O-C}^6\text{H}_2\text{-I}_3$ (1.2.4.6) que j'ai décrit (2). Le triiodophénol de M. Schall n'est donc pas un triiodophénol particulier,

(1) SCHALL, *D. ch. G.*, 1899, t. 16.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 25, p. 819.

comme l'a cru son auteur, mais un mélange de triiodophénol (1.2.4.6) avec un peu de diiodophénol (1.2.6)."

II. DIIODOPHÉNOL $\text{OH-C}_6\text{H}_3\text{-I}_2$ (1.2.6). — Pour établir la constitution du diiodophénol formé dans la réaction en question, je l'ai transformé en *aldéhyde paraoxybenzoïque diiodé* $(\text{COH})(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2\text{-I}_2$ (1.4.3.5) et en *triiodophénol* (1.2.4.6).

L'aldéhyde paraoxybenzoïque iodé a été obtenu en faisant agir le chloroforme sur le diiodophénol en milieu potassique (réaction de Reimer). Une grande partie du diiodophénol échappe à la réaction et le rendement est faible; le produit obtenu est cristallisé en fines aiguilles, un peu colorées, fusibles à 198-199°, présentant les propriétés et les compositions de l'aldéhyde paraoxybenzoïque diiodé (1.4.3.5), déjà obtenu (1) différemment (théorie pour $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{I}_2$: I, 67.91 — trouvé: I, 67.62 et 67.25). Il se forme aussi du diiodophénol-iode.

La formation de cet aldéhyde paraoxybenzoïque diiodé démontre que le diiodophénol qui l'a fourni est l'isomère $\text{OH-C}_6\text{H}_3\text{-I}_2$ (1.2.6).

Pour transformer le dérivé en triiodophénol, j'ai ajouté à une solution étherée de deux molécules de ce composé, quatre atomes d'iode et une molécule d'oxyde de mercure. La réaction achevée, le résidu de l'évaporation de l'éther a été purifié en précipitant sa solution alcaline par l'acide chlorhydrique. Le produit obtenu fond à 156°, son *éther allylphénylique triiodé* $\text{C}_3\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_2\text{I}_3$ est identique à l'éther correspondant que j'ai préparé (*loc. cit.*) avec le triiodophénol (1.2.4.6). Un diiodophénol connu $\text{OH-C}_6\text{H}_3\text{-I}_2$ (1.2.4) pourrait, il est vrai, fournir le triiodophénol (1.2.4.6), mais ce corps présente des propriétés différentes de celles du diiodophénol (1.2.6).

III. ÉTHERS OXYDES DU DIIODOPHÉNOL (1.2.6). — Pour bien caractériser le diiodophénol (1.2.6), j'ai préparé quelques-uns de ses éthers oxydes; ils s'obtiennent ainsi qu'il a été dit (*loc. cit.*) pour les éthers du diiodophénol (1.2.4).

Anisol diiodé $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_3\text{-I}_2$ (1.2.6). — Il cristallise en aiguilles dans l'alcool; dans l'acide acétique, il forme des prismes allongés, incolores, fusibles à 35°. Composition (théorie pour $\text{C}_7\text{H}_6\text{OI}_2$: C, 23.33; H, 1.66; I, 70.55 — trouvé: C, 23.50; H, 1.96; I, 70.45 et 69.79).

Phénéthol diiodé $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_3\text{-I}_2$ (1.2.6). — Cet éther cristallise en aiguilles dans l'alcool; de l'acide acétique, il se sépare en tablettes prismatiques, incolores, fusibles à 41-42°. (Composition

(1) PAAL, *D. ch. G.*, t, 28, p 2407; t. 29, p. 2302 et 2356.

(théorie pour $C^8H^8OI^2$: C, 25.66 ; H, 2.13 ; I, 67.91 — trouvé : C, 25.96 ; H, 2.46 ; I, 67.35 et 68.10).

Ether propylphénylique diiodé $CH^3-CH^2-CH^2-O-C^6H^3-I^2$ (1.2.6). — Cet éther liquide bout à 138-140° sous 62 mm. de pression en se colorant un peu. Composition (théorie pour $C^9H^{10}OI^2$: C, 27.83 ; H, 2.89 ; I, 65.46 — trouvé : C, 28.15 ; H, 2.57 ; I, 64.86 et 65.79).

Ether isopropylphénylique diiodé $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} > CH-O-C^6H^3-I^2$ (1.2.6). — Liquide incolore bouillant à 198-201° sous une pression de 62 mm. Composition (théorie pour $C^9H^{10}OI^2$, comme plus haut, — trouvé : C, 28 ; H, 3.12 ; I, 65.25).

Ether allylphénylique diiodé $C^3H^5-O-C^6H^3-I^2$ (1.2.6). — Il forme dans le benzène et l'acide acétique des paillettes incolores, fusibles à 46°. Composition (théorie pour $C^9H^8OI^2$: C, 27.78 ; H, 2.07 ; I, 65.80 — trouvé : C, 27.85 ; H, 2.46 ; I, 65.8 et 65.25).

Ether benzylphénylique diiodé $C^7H^7-O-C^6H^3-I^2$ (1.2.6). — Il cristallise en aiguilles dans le benzène ; dans l'éther, il donne de gros prismes, incolores, fusibles à 74°,5. Composition (théorie pour $C^{13}H^{10}OI^2$: C, 35.77 ; H, 2.29 ; I, 58.25 — trouvé : C, 36.00 ; H, 2.50 ; I, 58.05 et 57.75).

IV. ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LE DIODOPHÉNOL 1.2.6. — En introduisant, peu à peu et sans laisser la température s'élever au-dessus de — 5°, 7 p. de diiodophénol dans un mélange 1,5 p. d'acide azotique fumant ($D=1478$) et 7 p. d'acide acétique, de l'iode est mis en liberté et le mélange se concrète. Après avoir chauffé vers 30° pour terminer la réaction, on verse sur du bisulfite de soude étendu et l'on traite par l'éther. Le résidu (6 gr.) de l'évaporation de la liqueur étherée est un mélange de deux corps que j'ai séparés en distillant avec la vapeur d'eau ; un tiers du produit est entraîné.

Le résidu de la distillation, purifié par dissolution dans la potasse et précipitation par l'acide chlorhydrique, cristallise de sa solution alcoolique chaude en gros prismes jaunâtres, fusibles à 156°,5, identiques comme propriétés et composition au *nitrodiiodophénol* $OH-C^6H^2-AzO^2-I^2$ (1.4.2.6) déjà connu (1). Composition (théorie pour $C^6H^3O^3I^2Az$: I, 64.96 ; Az, 3.58 — trouvé : I, 64.75 ; Az, 3.85 et 3.75).

Son *éther méthylique* $CH^3-O-C^6H^2-AzO^2-I^2$ (1.4.2.6) n'a pu être obtenu qu'en chauffant à 150°, deux heures durant, le sel d'argent

(1) Post, *Liebig's Ann.*, t. 205, p. 91. — WESELSKY, *ibid.*, t. 174, p. 107. — PÉRIA, *ibid.*, t. 198, p. 268.

avec de l'alcool méthylique et un excès d'iodure de méthyle. Il cristallise dans l'alcool chaud en longues aiguilles incolores, fusibles à 133-134°. Composition (théorie pour $C^7H^5O^3I^2Az$: I, 62.71 — trouvé : I, 62.85).

L'éther acétique $C^2H^3O^2-C^6H^3-AzO^2-I^2$ (1.4.2.6) a été préparé en maintenant à l'ébullition, une heure ou deux, le nitrodiiodophénol avec un excès d'anhydride acétique. Cet éther constitue des aiguilles incolores fusibles à 194-195°, solubles dans l'alcool chaud, l'acide acétique et le benzène. Composition (théorie pour $C^8H^5O^4I^2Az$: I, 58.66 — trouvé : I, 58.87).

La matière entraînée se dépose de sa solution dans l'alcool chaud en aiguilles ou en prismes allongés, aplatis, jaunes, fusibles à 110-111°; elle présente la composition $OH-C^6H^3-AzO^2I$ (théorie : I, 47.92 ; Az, 5.28 — trouvé : I, 48.25 et 48.35 ; Az, 5.44 et 5.23). Ce corps me semble être l'isomère 1.2.6 pour les raisons que je vais indiquer. M. Busch (1) ayant obtenu avec l'orthonitrophénol deux nitrophénols iodés de même composition que le précédent, a décrit l'un comme l'isomère $OH-C^6H^3-AzO^2-I$ (1.2.6), fusible à 67°, l'autre comme l'isomère (1.2.5), fondant à 90-91°. J'ai répété cette réaction et constaté que le second composé, séparé complètement du premier, fond à 110-111° et non à 90-91°, c'est-à-dire qu'il est identique à l'isomère que j'ai préparé. Les formules de constitution admises par M. Busch me semblent inexactes.

En effet, en traitant les deux isomères obtenus par lui avec l'iode et l'oxyde de mercure, j'ai pu les transformer en *nitrophénol diiodé*, donné par M. Kœrner (2) comme étant $OH-C^6H^3-AzO^2I^2$ (1.2.4.6) ; or, j'ai obtenu aussi ce dernier corps en nitrant le diiodophénol (1.2.4), ce qui justifie l'opinion de M. Kœrner,

Le nitrophénol iodé fusible à 110-111° a été également transformé en *dinitrophénol iodé* $OH-C^6H^2-(AzO^2)^2-I$ (1.2.4.6) déjà décrit (3) en maintenant au B.-M. durant quelques minutes un mélange de 5,3 p. du composé étudié, de 5,3 p. d'acide acétique et de 1.5 p. d'acide azotique fumant. Il résulte de ces faits que la formule de constitution du nitrophénol iodé entraîné à la vapeur d'eau et fusible à 110-111° doit être $OH-C^6H^3-AzO^2-I$ (1.2.6), $OH-C^6H^3-AzO^2-I$ (1.2.4) étant celle de l'isomère que M. Busch indique comme fusible à 67°. Pour qu'il en soit autrement, il faudrait admettre que dans l'action de l'acide azotique sur le diiodophénol 1.2.6 et sur l'orthoiodophénol 1.2, action qui m'a fourni le

(1) BUSCH, *D. ch. G.*, t. 7, p. 462.

(2) KÖRNER, *Jahresbericht über die Fortschritt. der Chem.*, 1867, p. 615.

(3) ARMSTRONG, *D. ch. G.*, t. 6, p. 651.

même dérivé, un atome d'iode mis en liberté se fût fixé en para ou en méta.

L'*éther méthylique* $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_3\text{-AzO}^2\text{-I}$ (1.2.6) fourni par l'orthonitrophénol iodé (1.2.6) distille avec la vapeur d'eau et cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 60-61°, soluble dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène. Composition (théorie pour $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}^3\text{AzI}$: I, 45.52 — trouvé : 45.36).

L'*éther acétique* $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-AzO}^2\text{-I}$ (1.2.6) constitue des aiguilles incolores, fusibles à 96-97°, solubles dans l'alcool, l'acide acétique. Composition (théorie pour $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}^4\text{AzI}$: I, 41.36 — trouvé : I, 41.15).

J'ai aussi transformé le diiodophénol (1.2.6) en *acide picrique* $\text{OH-C}_6\text{H}_2(\text{AzO}^2)^3$ (1.2.4.6). En introduisant, peu à peu, 7 p. de diiodophénol à un mélange non refroidi de 7 p. d'acide azotique fumant et de 2,5 p. d'acide acétique, la température s'élève beaucoup et tout l'iode est mis en liberté. Après le traitement au bisulfite de soude et à l'éther, j'ai obtenu 4 p. environ d'un corps qui a cristallisé par refroidissement de sa solution aqueuse en paillettes jaunâtres, fusibles à 118-120° et présentant les réactions de l'acide picrique.

V. ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ÉTHER MÉTHYLIQUE DU DIODOPHÉNOL $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_3\text{-I}^2$ (1.2.6). — Cette action a pu être réalisée en maintenant vers 65° un mélange de 3,6 p. de l'éther méthylique, 10 p. d'acide azotique fumant et 10 p. d'acide acétique; au bout d'un quart d'heure, j'ai versé sur du bisulfite et extrait par l'éther. Le résidu de l'évaporation de la liqueur étherée est un mélange dont j'ai séparé par cristallisation dans l'alcool chaud près de 3 gr. de l'éther méthylique d'un *diiodophénol nitré*. Il cristallise en longues aiguilles incolores dans l'alcool; de l'éther, il se sépare en gros prismes fusibles à 134-135°. Ce corps est identique avec l'éther de même composition, $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_2\text{-AzO}^2\text{-I}^2$ (1.4.2.6), obtenu en partant du nitrophénol diiodé, $\text{OH-C}_6\text{H}_2\text{-AzO}^2\text{-I}^2$ (1.4.2.6).

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Jungfleisch.)

N° 65. — Acides campholénique et nitro-campholénique ; leur constitution ; par M. A. BÉHAL.

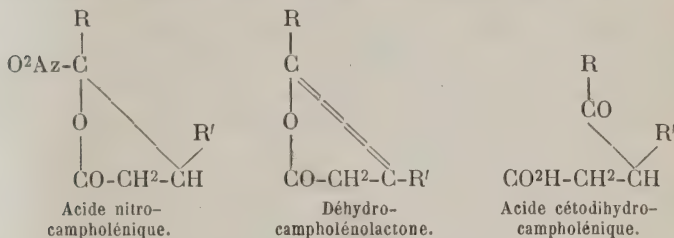
En collaboration avec M. Blaise (*C. R.*, t. 121, p. 256; *Bull. Soc. chim.*, t. 15, p. 25), j'ai montré que l'hypoazotide réagit sur l'acide campholénique inactif découvert par l'un de nous (1),

(1) BÉHAL, *Comptes rendus*, 1894, t. 119, p. 799.

en donnant d'abord un dérivé nitrosé, puis un dérivé nitré qui s'est trouvé être identique au corps désigné sous le nom d'acide nitro-campholénique de Kachler et Spitzer.

Nous avons établi que ce corps était une lactone perdant tout son azote sous l'influence des carbonates alcalins à l'ébullition, mais donnant néanmoins sous l'influence des réducteurs une amine.

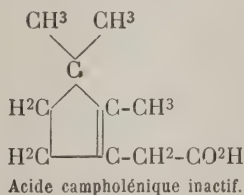
Dans l'action des carbonates alcalins il se forme une lactone qui, sous l'influence des alcalis, donne naissance à un oxyacide et nous avons représenté ces faits par les schémas suivants :



A l'heure où la formule de constitution du camphre semble devenir définitive, il m'a paru utile d'essayer d'établir d'une façon indiscutable la constitution de ces divers produits : c'est ce qui fait l'objet du présent travail.

J'ai essayé tout d'abord de passer de l'acide oxycampholénique provenant de la lactone campholénique inactive que j'ai découverte (1) à l'acide cétodihydrocampholénique. J'espérais transformer par oxydation la fonction alcoolique en fonction cétonique et j'ai utilisé, tour à tour, les différents agents d'oxydation : acide azotique, acide chromique, permanganate de potassium, ferricyanure de potassium, sans obtenir de résultats. Le brome, au contraire, m'y a conduit d'une façon indirecte.

Pour faciliter l'exposition des faits, j'adopterai la formule attribuée aujourd'hui à l'acide campholénique inactif (β -campholénique), représentée par le schéma suivant :



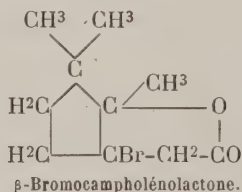
(1) BÉHAL, *Comptes rendus*, 1894, t. 119, p. 858; 1895, t. 120, p. 927.

J'ai transformé cet acide en lactone et je l'ai traitée par le brome en présence de benzène.

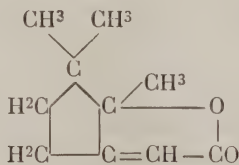
Il se produit une substitution régulière et l'on obtient une bromolactone. Celle-ci cristallisée dans son poids d'alcool à 95°, fond à 146°. Ce corps se sublime facilement dans le vide à la température du bain-marie. Il possède l'odeur de camphre et comme lui se masse sous l'influence du pilon; le produit sublimé fond à 146° comme le corps primitif. La préparation de ce corps est la suivante :

On dissout 64 grammes de lactone dans 250 grammes de benzène et l'on ajoute, goutte à goutte, 63 grammes de brome. Dès que l'addition est terminée on distille au bain-marie; il se dégage des torrents d'acide bromhydrique. Le résidu huileux ne tarde pas à cristalliser, on essore les cristaux et on les fait recristalliser dans leur poids d'alcool à 95°. Les cristaux ainsi obtenus sont purifiés par une nouvelle cristallisation.

L'analyse a donné Br, 32.48 la théorie pour $C^{10}H^{15}BrO^2$ exige 32.38. Ce corps est très soluble dans l'alcool et le benzène, soluble dans deux fois son poids d'éther de pétrole. *A priori*, je représenterai la formule de constitution de ce dérivé par la formule suivante :



Ce dérivé bromé chauffé avec de la soude alcoolique ou la soude aqueuse perd 1 mol. d'acide bromhydrique et donne par ouverture de la fonction lactonique, naissance au sel d'un oxyacide qui est identique à l'acide dihydrocétocampholénique découvert par M. Blaise et moi. Chauffé pendant une demi heure à l'ébullition avec une solution de carbonate alcalin, il donne directement la lactone correspondante à cet acide. Je la représenterai par le schéma suivant :



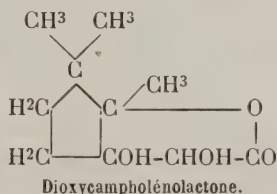
Je la désignerai sous le nom de déhydrocampholénolactone

inactive ; elle répond aux caractères que nous avons déjà donnés. Elle fond à 32° et bout à 193° sous 19 mm.

C'est un corps non saturé, car traitée par le brome en solution benzénique elle en fixe une molécule. Le bromure ainsi formé cristallise très bien dans l'alcool et fond à $99-100^{\circ}$, il possède une odeur à la fois camphrée et térébenthinée. Le dosage du brome a donné les résultats suivants, trouvé : Br, 49.12 — calculé pour $C^{10}H^{14}Br_2O_2$: Br, 49.07. La lactone non saturée s'oxyde sous l'influence du permanganate en liqueur aqueuse froide pour donner un dérivé dihydroxylé. On délaie pour cela la lactone dans l'eau et l'on y ajoute par petites portions en agitant énergiquement la quantité théorique de solution de permanganate à 2 0/0, en évitant tout échauffement par addition de glace ; dès que la décoloration est terminée, on neutralise par l'anhydride carbonique et on filtre ; la dihydroxylactone soluble dans l'eau passe dans le filtrat. On évapore celui-ci dans le vide et on reprend le résidu par l'éther. La lactone, très soluble dans ce dissolvant est enlevée à la liqueur aqueuse. On distille l'éther, la lactone cristallise, on la purifie par cristallisation dans le benzène. Elle fond à 128° .

L'analyse a donné les chiffres suivants, trouvé : C, 59.72 ; H, 8.26 — calculé pour $C^{10}H^{16}O_4$: C, 60.00 ; H, 8.00.

Malgré toutes les tentatives faites je n'ai pas réussi à obtenir l'oxyacide correspondant. Voici une de ces expériences négatives : On chauffe 5 grammes de la dioxylactone avec 5 grammes de lessive de soude dissoute dans 100 cc. d'eau, la dissolution est rapide ; on neutralise par l'acide carbonique et on épuise au moyen de l'éther ; celui-ci n'enlève rien. La liqueur alcaline est refroidie dans un mélange de glace et de sel et, d'autre part, on prépare une solution d'acide chlorhydrique à 5 0/0 qu'on refroidit de même et qu'on ajoute peu à peu. Dès que la liqueur est acide à l'hélianthine on épuise au moyen de l'éther, celui-ci évaporé à froid fournit un corps neutre au tournesol, ne décolorant pas la phtaléine virée par une trace de potasse. C'est donc la dioxylactone primitive ; je la représenterai par le schéma suivant :

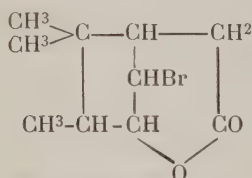


La déhydrocampholenolactone inactive s'ouvre sous l'influence

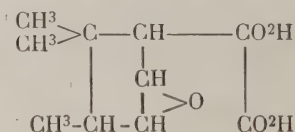
des alcalis et donne l'acide que M. Blaise et moi avons désigné sous le nom d'acide dihydrocétocampholénique. Cet acide fond quand on le chauffe rapidement à 126° et se transforme en lactone non saturée.

Tiemann (*D. ch. G.*, t. 30, p. 404), a obtenu une lactone bromée en traitant en solution chloroformique l'acide campholénique inactif par le brome ; il donne comme point de fusion de cette bromolactone : 146°. Cette lactone bromée est donc identique à celle que j'ai décrite plus haut. Or, comme la place de l'atome de brome dans le produit de Tiemann est fixée par la position de la liaison éthylnique de l'acide campholénique, cette place est forcément en β , aussi lui ai-je attribué cette position.

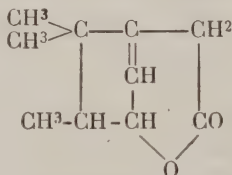
Traité par la potasse concentrée ce dérivé bromé lui a fourni un acide qu'il appelle acide campholén oxydique, fusible à 128-129° et enfin cet acide chauffé avec un acide minéral lui a donné une lactone fusible à 32-34° ; il représente ces différents corps par les formules suivantes :



Bromocampholénolactone.



Acide campholén oxydique.

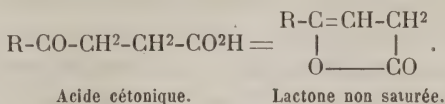


Dihydrocampholénolactone.

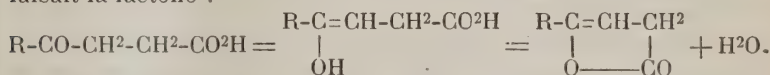
Tiemann a reconnu que l'acide campholén oxydique et la dihydrocampholénolactone étaient identiques aux corps que M. Blaise et moi avons découverts et nommés, le premier, acide dihydrocétocampholénique et le second, que je propose de nommer déhydrocampholénolactone, car il résulte en réalité de l'enlèvement de deux atomes d'hydrogène à la campholénolactone inactive (β -campholénolactone).

Tiemann a oxydé au moyen de l'acide chromique l'acide campholén oxydique et a obtenu de l'acide diméthyl-4.4-hexanone-5-oïque. Cette oxydation qui ne cadre pas avec la formule qu'il donne ne l'a pas arrêté. L'acide campholén oxydique, comme nous

l'avons montré M. Blaise et moi ne réagit ni sur le phénylhydrazine, ni sur l'hydroxylamine ; il ne décolore que très lentement le permanganate en donnant des produits de scission et non d'addition et ce dernier fait nous avait portés à le considérer comme un acide saturé et de plus cétonique. En effet la lactone qu'il fournit par simple chauffage n'est pas saturée puisqu'elle fixe le brome par addition et donne par oxydation un dérivé dihydroxylé, ce que l'on pouvait représenter par les schémas suivants :



La fonction cétonique d'après les vues que nous nous formions de cet acide prenait la forme tantomère éthylénique et alors se faisait la lactone :



Cela expliquait la saturation de l'acide et la non-saturation de la lactone, de plus on comprenait facilement la stabilité de l'acide régénéré de la lactone, puisqu'il passait à l'état d'acide cétonique. En revanche l'absence de réaction de la fonction cétonique avec les réactifs ordinaires de cette fonction n'avaient point d'explication suffisante.

J'ai donc repris la question pour élucider ces points.

La déhydrocampholénolactone s'oxyde à froid comme je l'ai dit avec le permanganate pour donner un dérivé dihydroxylé. Celui-ci à son tour se scinde sous l'influence du permanganate en donnant de l'acide oxalique, de l'acide diméthylhexanoïque et un peu d'acide diméthyllévulique.

On a opéré de la façon suivante : 200 gr. de lactone ont été oxydés par 506 gr. de permanganate en solution à 5 0/0, on a fractionné l'opération par doses de 50 gr. de lactone. Les liqueurs filtrées après neutralisation par l'acide carbonique ont été évaporées à 100 cc. dans le vide et épuisées à l'éther pour enlever les corps neutres solubles dans ce véhicule. Puis la liqueur a été acidulée par l'acide chlorhydrique évaporée à sec et épuisée de nouveau à l'éther. L'éther a été distillé et le résidu a été chauffé avec un excès d'alcool absolu contenant 2 0/0 d'acide chlorhydrique, pendant 6 heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux.

Les éthers ont été rectifiés dans le vide et ont fourni trois portions :

La première saponifiée a fourni de l'acide oxalique ;

La seconde bouillait de 234 à 238°.

Analysée elle a donné les chiffres suivants : C, 63.13 ; H, 9.52 — l'éther diméthyllévulique demande : C, 62.79 ; H, 9.30.

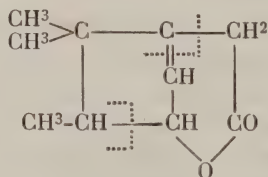
Cet éther fournit par saponification un acide liquide qui refuse de cristalliser, qui possède l'odeur de sucre brûlé et qui fournit avec la semicarbazide une semicarbazone fusible en une seconde à 190°. Blaise donne ce même point de fusion pour la semicarbazone de l'acide diméthyllévulique. L'indice de saponification déterminé au moyen de la soude alcoolique conduit à un poids moléculaire de 174, le poids moléculaire réel étant de 172.

La portion 238-242° a fourni par saponification un acide solide fusible à 48-49°, très soluble dans le benzène, cristallisant bien dans l'éther de pétrole.

L'analyse a donné : C, 60.89 ; H, 9.04 — calculé pour l'acide diméthylhexanonoïque : C, 60.75 ; H, 8.86. Cet acide est donc de l'acide diméthyl-4.4-hexanone-5-oïque identique à celui décrit par Tiemann.

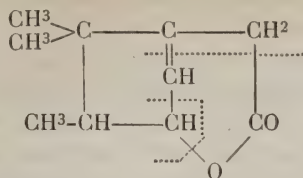
Le résidu solide de l'épuisement éthéré en liqueur acide a été repris par l'alcool absolu bouillant et éthérifié, le fractionnement n'a conduit qu'à l'obtention de l'éther oxalique.

Cet oxydation conduit à rejeter la formule de Tiemann, car il est bien évident que la rupture de la molécule se fait à l'endroit de la liaison éthylénique, puisque les deux fonctions alcool de la dioxylactone disparaissent dans l'oxydation et dès lors on ne pourrait, avec la formule de Tiemann, qu'obtenir ou bien un acide diméthylacétylacétique instable qui, perdant de l'acide carbonique conduira à l'obtention de la méthyl-2-butanone-3 :



ou encore un acide triméthylpentanonoïque (triméthyllévulique). La création d'un groupement cétonique à l'endroit de la double liaison, occasionnerait le départ du groupement fonctionnel acide en position β et l'on aurait ainsi un reste méthyle, l'oxydation se poursuivant sur le carbone lactonique créerait une fonction acide

donnant ainsi l'acide triméthyllévulique ou ses produits de dégradation, par exemple l'acide triméthylsuccinique :

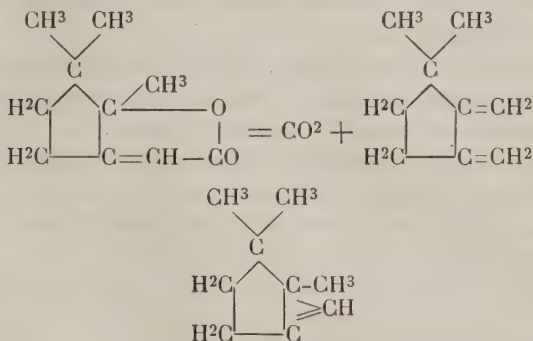


L'acide dihydrocétocampholénique dissous dans les alcalis et le dihydrocétocampholénate d'éthyle dissous dans l'acétone suivant la méthode de Sachs, ne sont presque pas touchés par le permanganate. Une partie de la molécule est détruite et 90 0/0 de ces produits restent inaltérés.

J'ai étudié quelques-unes des réactions de la déhydrocampholénolactone inactivé :

Chauffée à la pression ordinaire, elle perd de l'acide carbonique et fournit à peu près quantitativement un carbure d'hydrogène que je désigne sous le nom de didéhydrocampholène.

On peut représenter sa constitution par l'une des deux formules suivantes :



ou

Je reviendrai sur la constitution de ce carbure dont voici les caractères :

Il possède une odeur de térébenthine et bout à 127-128° sous 757 mm ; sa densité à 0° est de 0,8292.

L'analyse a donné les chiffres suivants, trouvés : C, 88.23 et 88.28 ; H, 11.77 et 11.78 — calculé pour C^0H^{14} : C, 88.52 ; H, 11.48.

La déhydrocampholénolactone, traitée en tube scellé pendant 60 h. à la température du bain d'eau salée à saturation par l'ammoniaque alcoolique a donné naissance à un amide. Les tubes re-

froidis n'ont point de pression lorsqu'on les ouvre. L'alcool et l'excès d'ammoniaque sont chassés par distillation. Le résidu est entraîné à la vapeur, il passe quelques gouttelettes huileuses de la lactone qui n'a pas réagi.

La liqueur aqueuse est évaporée et il cristallise un composé qu'on purifie en le dissolvant dans l'alcool à 95°. Il fond à 236° et se sublime déjà vers 234°. Il est à peu près insoluble dans l'éther, dans le chloroforme et le benzène, peu soluble dans l'alcool absolu, plus soluble dans l'alcool aqueux et plus soluble encore dans l'eau.

L'analyse et le dosage d'azote ont donné les chiffres suivants, trouvé : C, 65.30 ; H, 9.52 — calculé pour $C^{10}H^{17}AzO^2$: C, 65.57 ; H, 9.28 (Azote trouvé, 7.77 ; calculé, 7.65).

Le cétocampholénate d'éthyle chauffé avec de l'ammoniaque alcoolique dans les mêmes conditions que la lactone, fournit le même amide ; en revanche, si on essaye de le préparer en chauffant dans le vide le cétocampholénate d'ammonium, on observe un dégagement d'ammoniaque en même temps qu'il se forme de l'eau et la déhydrocampholénolactone.

Je décrirai ici les éthers méthylique, éthylique et benzylique correspondant à cet acide.

Éther méthylique. — On le prépare en chauffant pendant 10 h. à reflux le cétocampholénate de soude en liqueur alcoolique avec de l'iodure de méthyle.

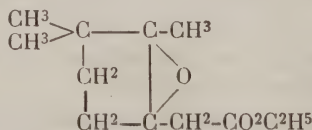
Le produit de la réaction est distillé pour retirer l'alcool. Le résidu est entraîné au moyen de la vapeur d'eau et le liquide passé à la distillation est épuisé au moyen de l'éther.

Cet éther distillé abandonne le cétocampholénate de méthyle, qu'on purifie par distillation dans le vide.

Ce corps est liquide et bout à 135-138° sous 33 mm. ; sa densité à 0° est de 1,068.

L'analyse a donné : C, 66.07 ; H, 9,33 — calculé pour $C^{11}H^{18}O^3$: C, 66.66 ; H, 9.14.

Cétocampholénate d'éthyle :



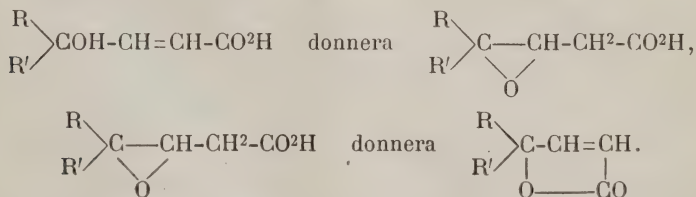
Ce cétocampholénate se prépare de même. Il bout à 147-148° sous 25 mm. ; sa densité à 0° est de 1,037. — L'analyse a donné : C, 68.17 ; H, 9.76 — calculé pour $C^{12}H^{20}O^3$: C, 67.92 ; H, 9.43.

Cétocampholénate de benzyle. — Le kétocampholénate de benzyle se prépare en faisant réagir le kétcampholénate de sodium en liqueur alcoolique sur le chlorure de benzyle dans les conditions que nous venons de mentionner. L'alcool est distillé et le résidu traité par l'eau est épuisé au moyen de l'éther. Ce dernier distillé abandonne le kétocampholénate de benzyle qu'on purifie par distillation dans le vide.

Il est cristallisé et fond à 46-47°. L'analyse a donné les chiffres suivants : C, 74,55 ; H, 8,34 — calculé pour $C^{16}H^{22}O^3$: C, 74,45 ; H, 8,02.

De ces expériences je voudrais mettre un fait en lumière. Nous avons émis l'idée, tout d'abord, que l'acide dihydrokétocampholénique pouvait être un corps à fonction kétone, fournissant une lactone non saturée comme le font si bien les acides lévuliques, mais cette idée doit être rejetée, car ce corps à l'inverse des acides lévuliques, ne fournit ni oxime ni semicarbazone. Dès lors il faut donner une autre interprétation des faits et l'idée émise par M. Tiemann que ce corps possède une fonction oxyde d'éthylène doit être acceptée. On ne peut, en effet, expliquer autrement la saturation de cet acide et de ses éthers. Il s'en suit dès lors qu'avec la formule que je propose, une fonction alcool tertiaire en position γ relativement à une fonction acide et ayant à son voisinage une liaison éthylénique a tendance à se transformer en un corps à fonction saturée ayant une fonction oxyde d'éthylène.

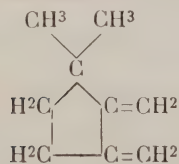
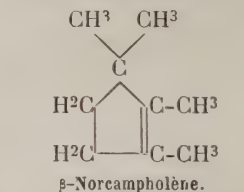
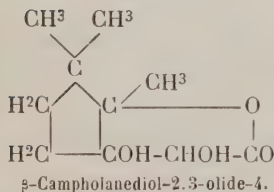
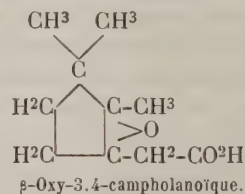
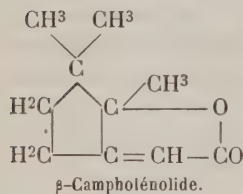
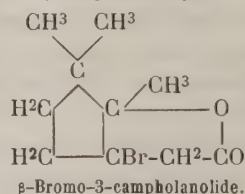
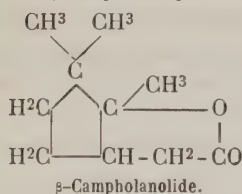
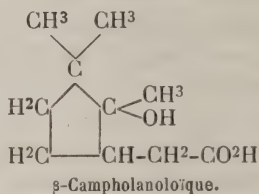
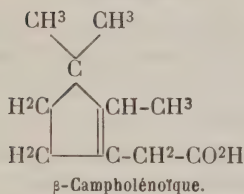
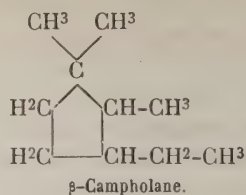
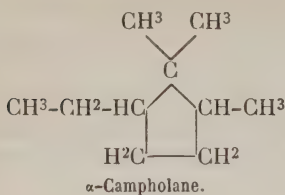
Inversement un corps à fonction oxyde d'éthylène en position $\beta\gamma$ par rapport à une fonction acide serait capable, sous l'influence de la chaleur de fournir une lactone à fonction éthylénique, ce que représentent les formules suivantes :



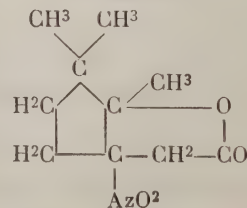
Je suis en train de vérifier cette idée avec le corps le plus simple appartenant à ce groupe : l'isocaprolactone.

Il reste encore cependant une inconnue dans cette donnée. L'oxyde d'éthylène est-il en 1.2 ou en 1.3 ; j'essaie de résoudre ce problème. En terminant je crois qu'il serait utile pour les chimistes d'adopter une nomenclature analogue à celle qui a été proposée par von Baeyer et Wallach pour les terpènes. On pourrait désigner

sous les noms d' α et de β -campholanes les carbures saturés, correspondant aux acides campholéniques dans le cas qui nous occupe, les noms seraient alors les suivants :



β -Norcampholanediène-1.3.



β -Nitro-3-campholanolide-4.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur quelques propriétés du rayonnement des corps radio-actifs; H. BECQUEREL (*C. R.*, t. 134, p. 208; 27.1.1902). — Dans une partie de cette note, l'auteur montre que la transformation du Ph blanc en Ph rouge par le rayonnement du radium est due à la partie déviable de ce rayonnement, identique aux rayons cathodiques.

R. MARQUIS.

Sur quelques propriétés physiques de l'hydrogène sélénié; de FORCRAND et FONZES-DIACON (*C. R.*, t. 134, p. 171; 20.1.1902). — SeH^2 a été obtenu par décomposition du séléniure d'Al par l'eau. *Temp. d'ébullition* -42° sous 760 mm. *Densité* 2,12 à -42° . *Point de fusion* -64° . *Solubilité* 3^{vol},31 à $+13^\circ,2$; 3^{vol},77 à $+4^\circ$; 3^{vol},43 à $+9^\circ,65$; 2^{vol},70 à $+22^\circ,5$.

R. MARQUIS.

Sur les tensions de vapeur de l'hydrogène sélénié et la dissociation de son hydrate; de FORCRAND et FONZES-DIACON (*C. R.*, t. 134, p. 229; 27.1.1902). — La mesure des tensions de vapeur a donné les résultats suivants :

-42°	atm 1,00		$+0^\circ 2$	atm 4,50
-30°	1,75		$+30^\circ 8$	12,00

qui permettent de calculer la chaleur de volatilisation, soit 20^{cal},52.

Tensions de dissociation de l'hydrate :

$+2^\circ 35$	mm 432		$+14^\circ 1$	atm 1,9
$+3^\circ 40$	490		$+22^\circ$	5,0
$+5^\circ 40$	597		$+30^\circ$	11,0
$+7^\circ 50$	718			

La chaleur de formation de l'hydrate déduite de ces mesures et $+16^{\text{cal}},82$.

R. MARQUIS.

Préparation et propriétés de l'hydrure de strontium; Henri GAUTIER (*C. R.*, t. 134, p. 400; 13.1.1902). — L'hydrure de

strontium s'obtient en chauffant dans l'hydrogène l'alliage Sr-Cd que l'auteur a décrit dans une précédente note, on conduit l'opération à une température aussi basse que possible afin que l'hydrure ne fonde pas et que le cadmium puisse se volatiliser facilement; à la fin de l'opération on fond l'hydrure pour qu'il soit moins altérable. On obtient un corps blanc de formule SrH^2 décomposant l'eau facilement; réagissant à une température plus ou moins élevée sur le chlore, le brome, l'iode, le soufre, l'oxygène, etc.

R. MARQUIS.

Sur l'équilibre chimique des systèmes fer-carbone; Georges CHARPY et Louis GRENET (*C. R.*, t. 134, p. 103; 13.1.1902). — Les auteurs étudient la séparation du graphite par recuit des fontes. Ils concluent que cette séparation s'amorce à une temp. d'autant plus basse que la temp. est plus forte; que, une fois commencée, elle se continue à des temp. inférieures à celle où elle s'amorce; qu'à temp. constante la séparation du graphite est d'autant moins rapide que la temp. est plus basse et la teneur en silicium plus faible; que la teneur en graphite qui correspond à l'équilibre ne dépend que peu de la teneur en silicium, et qu'elle augmente quand la température s'abaisse; aux basses températures, l'équilibre paraît correspondre à une proportion nulle de carbone combiné. Si l'on examine une fonte refroidie à 700° , on voit que la transformation est plus avancée dans les régions où le graphite se trouve en contact avec la ferrite, on peut en déduire que l'état stable à froid des systèmes fer-carbone correspondrait aux deux phases fer pur et graphite.

R. MARQUIS.

Contribution à l'étude des alliages aluminium-fer et aluminium-manganèse; Léon GUILLET (*C. R.*, t. 134, p. 236; 27.1.1902). — L'auteur poursuit ses travaux sur les alliages d'aluminium en utilisant la technique déjà décrite et appliquée dans des communications précédentes. Il a isolé Fe^2Al^3 , FeAl^3 , Mn^2Al^3 , MnAl^3 , MnAl^4 .

R. MARQUIS.

Sur la solubilité du phosphate bicalcique dans l'eau pure; A. RINDELL (*C. R.*, t. 134, p. 112; 13.1.1902). — La dissolution du phosphate bicalcique dans de l'eau pure privée de CO^2 a été suivie par la mesure de la conductibilité des solutions, finalement un certain volume de solution était analysé. Nous renvoyons au mémoire pour les chiffres obtenus.

R. MARQUIS.

Sur les procédés de dosage volumétrique, par le chlorure stanneux, du cuivre, du fer, de l'antimoine, du zinc en poudre, du soufre dans les sulfures, du glucose et du sucre; Frédéric WEIL (*C. R.*, t. 134, p. 115; 13.1.1902). — Au lieu de titrer à l'ébullition, l'auteur titre à froid en mettant dans le vase où se fait le titrage quelques fragments de marbre blanc destinés à produire CO_2 qui empêche l'accès de l'air. R. MARQUIS.

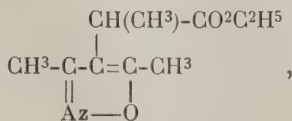
Constantes critiques et complexité moléculaire de quelques composés organiques; Ph. A. GUYE et Ed. MAILLES (*C. R.*, t. 134, p. 168; 20.1.1902). — Voir le mémoire original.

R. MARQUIS.

Action des combinaisons organomagnésiennes mixtes sur le trioxyméthylène. Synthèses d'alcools primaires; V. GRIGNARD et L. TISSIER (*C. R.*, t. 134, p. 107; 13.1.1902). — Une mol. de combinaison magnésienne en sol. étherée est additionnée de 30 gr. de trioxyméthylène sec, la réaction est faible à froid, on chauffe 1 jour ou 2, on distille une partie de l'éther et on chauffe encore 1 heure au reflux, on décompose alors par la glace et l'on extrait l'alcool. Les auteurs ont obtenu les alcools propylique normal, butylique normal et isohexylique, ce dernier bout à $147-148^\circ$ sous 753 mm; $d_0 = 0.8243$. Son *acétate* bout à 159° sous 755 mm. Ont été obtenus également l'alcool benzylique et l' α -naphtylméthanol.

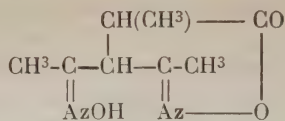
R. MARQUIS.

Action des éthers propioniques monohalogénés sur l'acétyl-acétone sodée; F. MARCH (*C. R.*, t. 134, p. 179; 20.1.1902). — L'éther α -bromopropionique réagit facilement à $120-140^\circ$ en donnant l' α -méthyl- $\beta\beta$ -diacétylpropionate d'éthyle liquide bouillant à $149-151^\circ$ sous 33 mm. et $128-130^\circ$ sous 10 mm., il donne une color. rouge avec FeCl_3 et ne donne pas de sel de cuivre, il est insol. dans CO_3Na^2 , sa densité est 1.067 à 15° ; par l'éthylate de Na il donne l' α -méthylévulate d'éthyle; avec l'hydroxylamine il donne le diméthylloxazol-méthyléthanoate d'éthyle :



bouillant à $143-145^\circ$ sous 21 mm., l'acide f. à 106° ; il se fait en

même temps la *dioxime* f. à 133°. Si dans la préparation de la dioxime on chauffe très longtemps on obtient le composé



f. à 203-204°. La *disemicarbazone* de l' α -méthyl- $\beta\beta$ -diacétylpropionate d'éthyle f. à 207-208°. L'éther β -chloropropionique réagit sur l'acétylacétone sodée en donnant le $\gamma\gamma$ -diacétylbutyrate d'éthyle bouillant à 154-155°, son *sel de cuivre* f. à 209°. R. MARQUIS.

Sur l'inversion du saccharose ; F. PETIT (*C. R.*, t. 134, p. 111; 13.1.1902). — L'auteur détermine la chaleur d'inversion du saccharose, directement, en opérant vers 60° dans un calorimètre fermé chauffé par la vapeur de chloroforme ou d'alcool méthylique. Il a trouvé pour une mol. gramme dissous dans 140 mol. d'eau 2^{cal},639 à 58°,5 et 2^{cal},675 à 63°. R. MARQUIS.

Sur un rôle particulier des hydrates de carbone dans l'utilisation des sels insolubles par l'organisme ; L. VAUDIN (*Ann. de l'Inst. Pasteur*, t. 16, n° 1, p. 85; 25.1.1902). — On admet généralement que les sels terreux insolubles des aliments, phosphates et carbonates de chaux et de magnésie, sont solubilisés par l'acide chlorhydrique de l'estomac. M. Vaudin démontre dans ce mémoire que la salive possède, indépendamment du suc gastrique et de toute acidification, la propriété de dissoudre une assez forte proportion de ces sels, grâce à son action saccharifiante sur l'amidon. Les produits de la saccharification salivaire de l'amidon sont les agents immédiats de cette dissolution. Ces faits doivent être rapprochés de ceux précédemment révélés par le même auteur, en ce qui concerne le rôle du sucre de lait comme agent de dissolution des phosphates terreux dans le lait (*Ann. de l'Inst. Pasteur*, 1894, p. 856).

ARTHUS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 AVRIL 1902.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Assemblée extraordinaire.

M. LE PRÉSIDENT prie les membres qui ont reçu les projets de révision des statuts de bien vouloir adresser leurs observations à M. Hanriot, rapporteur.

Séance ordinaire.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. NOMBLOT, 138, avenue Daumesnil.

Sont nommés membres non résidents :

M. DUFFOUR, pharmacien, 5, rue Saint-Pantaléon, à Toulouse ;

M. BOURDÈS, pharmacien, 4, rue de Metz, à Toulouse ;

M. DELANNOY (Auguste), pharmacien de 1^{re} classe, 20, rue du Pré-Saint-Gervais, à Paris ;

M. PATRICE (Paul), pharmacie du Parc, à Vichy ;

M. DE BATTILANA, ingénieur, rue Dutot, à l'Institut Pasteur ;

M. CATTART (Paul), pharmacien de 1^{re} classe, 1, avenue de la Sablière, à Mons-en-Barœul (Nord).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. GUERREAU (Henri), 36, rue des Martyrs, à Paris, présenté par M. RIBAN et COLANI ;

M. BOUZAT (Albert), préparateur au Collège de France, 7, rue Léopold-Robert, à Paris, présenté par MM. ANDRÉ et DELÉPINE.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. CHAVASTELON, professeur adjoint à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand, présenté par MM. GAYON et BÉHAL ;

M. PERINO (Albert), chimiste diplômé de la Faculté des sciences de Bordeaux, 7, rue de l'Hôtel-Dieu, à Nice, présenté par M. MARCH et BÉHAL ;

M. SABANEEFF, professeur à l'Université de Moscou, présenté par MM. WYROUBOFF et BÉHAL.

M. BLAISE, a déposé un pli cacheté à la date du 25 avril 1902.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert ;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach ;

Le *Bulletin mensuel de l'Association des docteurs en pharmacie des universités de France* ;

Trois volumes de l'*United states geological survey*, de Charles D. Walcott (1899-1900).

M. MOISSAN, entretient la Société d'une proposition de M. Baubigny, relative aux accidents de laboratoire. Il expose qu'il serait désirable que l'on établisse la question de la responsabilité en cas d'accidents de laboratoires et de manipulations. Il informe la Société qu'une commission composée de : MM. Troost, Gautier, Ditte, Lemoine, Haller, Carnot, le bureau de la Société chimique, le directeur de l'Ecole centrale, le directeur de l'Institut agronomique, le directeur de l'Ecole de pharmacie, le directeur des études à l'Ecole normale, le directeur de l'Ecole municipale de physique et de chimie industrielle et M. Maquenne, s'occupera de cette question.

M. MOISSAN expose en son nom et en celui de M. Diltay ses recherches sur le siliciure de calcium CaSi_2 obtenu au four électrique par l'action de la chaux sur le silicium cristallisé.

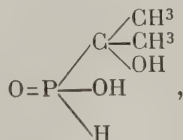
M. HALLER présente une note de MM. Minguin et Grégoire de Bollemont *sur quelques éthers du bornéol*.

M. MAQUENNE présente une note de MM. Piutti et Comanducci *sur les acides du Bignonia catalpa*.

M. WYROUBOFF entretient la Société de ses recherches sur la constitution des composés de l'oxyde de chrome et montre que les différences considérables qu'on observe dans le caractère de

ces composés, tantôt normaux, tantôt complexes, dépendent des fonctions diverses que peuvent acquérir les hydroxyles du radical $\text{Cr}^2(\text{OH})^6$. Cette façon de voir lui a permis d'interpréter très simplement la série de composés si curieux découverte par M. Recoura et de préparer quelques composés nouveaux encore plus complexes, mais rentrant tous dans le même cadre.

M. C. MARIE a préparé par oxydation de l'acide oxy-isopropylhypophosphoreux :



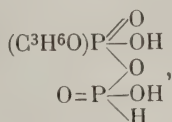
l'acide oxyphosphinique correspondant, F. 176°. Il décrit les sels neutres de plomb, de cuivre, de sodium et d'argent, les sels acides de cuivre et de sodium et les éthers méthylique (F. 76) et éthylique correspondants. Ces éthers ne sont pas distillables sans décomposition.

Par l'action du chlorure de benzoyle en présence de pyridine, l'auteur a obtenu un dérivé benzoylé $\text{PO}^3\text{H}^2(\text{C}^3\text{H}^6\text{O})(\text{C}^6\text{H}^5\text{CO})$, F. 102°, dont il décrit le sel d'argent neutre $\text{PO}^3\text{Ag}^2\text{C}^3\text{H}^6\text{O}(\text{C}^6\text{H}^5\text{CO})$.

Par chauffage à 200° le sel acide de sodium $\text{PO}^3\text{H}^2\text{NaC}^3\text{H}^6\text{O}$ et par distillation sous pression réduite, l'éther éthylique :



donnent des dérivés d'un acide pyrophosphinique :



dont l'étude sera continuée.

M. TARDY expose quelques réactions de la fenone.

Il a remarqué que ce corps se combine aux phénols avec dégagement de chaleur; la combinaison possède un pouvoir rotatoire supérieur à celui qu'aurait une solution alcoolique de la quantité de fenone combinée, sous le même volume qu'à la combinaison.

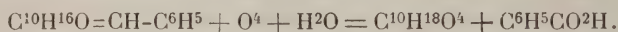
Ces corps sont dissociables par les dissolvants.

Il a étudié ces réactions pour le phénol, les naphthols, le thymol, l'eugénol, la résorcine. Les combinaisons les plus intéressantes s'obtiennent avec les naphthols. Elles sont cristallisées. L' α -naphthofenone fond à 51°. La β -naphthofenone fond à 57°.

L'auteur a encore remarqué la combinaison de la fenone avec le chloral.

Enfin la fenone dissout la nitrocellulose.

M. C. MARTINE a oxydé, par le permanganate de potassium, la benzylidène-menthone fondant à 51°, dont il a récemment parlé à la Société. Il a obtenu ainsi de l'acide benzoïque et un acide bibasique $C^{10}H^{18}O^4$ fondant à 103°. L'oxydation s'est effectuée selon l'équation :



L'acide $C^{10}H^{18}O^4$ traité par l'anhydride acétique à l'ébullition fournit un anhydride que la chaleur décompose en CO^2 et une cétone $C^9H^{16}O$ dont la semicarbazone fond à 203°. Ce nouvel acide a été reconnu, à ces caractères, identique à l'acide dihydrocamphorique obtenu par M. Perkin Jr, par fusion de l'acide camphorique avec la potasse.

Son mode de préparation, nullement d'ailleurs en désaccord avec son obtention par M. Perkin, en fait l'acide α -méthyl- α' -isopropyl adipique.

M. BÉHAL présente une note de M. Reychler *sur quelques sels d'antipyrine*; une note de M. Pozzi Escot, *sur le mécanisme de réduction des nitrates chez les végétaux. Intervention d'une action diastasique.*

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 66. — Sur une nouvelle méthode de manipulation des gaz liquéfiés en tubes scellés; par M. Henri MOISSAN.

Depuis quelques années nous avons eu l'occasion de faire un assez grand nombre de réactions au moyen de gaz liquéfiés et nous pensons qu'il est utile d'indiquer les précautions que nécessitent ces expériences.

On sait que la question de la liquéfaction des gaz, dont l'étude a été reprise à partir des importantes recherches de notre confrère M. Cailletet, est entrée aujourd'hui dans une voie véritablement industrielle.

Nous manions maintenant avec facilité l'acide carbonique solide et l'air liquide. Il est vraisemblable que dans peu de temps les belles expériences de M. Dewar, sur la liquéfaction de l'hydrogène pourront être réalisées dans la plupart des laboratoires. Il nous sera possible de parcourir ainsi une gamme de températures très étendue depuis la température du four électrique, 3500° , jusqu'à celle de l'ébullition de l'hydrogène liquide — 225° .

Nous avons exécuté, en collaboration avec M. Dewar, dans le beau laboratoire de la Royal Institution, nos recherches sur la liquéfaction du fluor, nous avons utilisé pour l'obtention des températures de 80° , l'évaporation lente d'un mélange d'acide carbonique solide et d'alcool éthylique.

Voulant appliquer ce procédé aux nombreuses manipulations d'un laboratoire de chimie, nous avons cherché tout d'abord quel était le liquide qui nous permettrait de dissoudre le plus d'acide carbonique solide. Nous indiquerons rapidement quelques-unes des expériences qui ont été faites à ce sujet. Le mélange d'acide carbonique solide et du liquide était placé dans un vase à espace annulaire vide d'air pour diminuer la perte par rayonnement. Pour activer l'évaporation, on faisait traverser le mélange par un rapide courant d'air. Cet air avait été séché dans 2 flacons de 10 litres, contenant : le premier, de la ponce sulfurique ; le second, du chlorure de calcium desséché. En employant l'air à la température du laboratoire ($+18^{\circ}$), on obtient avec les alcools éthylique et méthylique une température constante de -86° .

Avec l'acide carbonique solide et le chlorure de méthyle ou l'aldéhyde éthylique, la température s'abaisse à -90° . L'éther acétique saturé d'acide carbonique avec lequel il paraît former une combinaison, descend à -95° . Enfin l'acétone, qui dissout une grande quantité d'acide carbonique, descend à -98° .

Lorsque l'on a besoin d'une température plus basse, on peut l'obtenir facilement en refroidissant l'air sec à 80° , par passage dans un serpentin métallique plongé dans un mélange d'acide carbonique et d'acétone et s'en servant ensuite pour activer l'évaporation d'un second mélange qui s'abaisse alors à -110° .

Pour les températures plus basses, il faut employer l'air ou l'oxygène liquides. On obtient ainsi, d'une façon constante, une température de $-182^{\circ},5$. Si l'on a besoin de températures moins élevées on peut utiliser l'ébullition de l'oxygène ou de l'air liquide sous pression réduite.

Lorsque l'on veut faire réagir un gaz liquéfié sur un solide, on peut utiliser la pression qu'il fournit à la température ordinaire, si

son point critique est assez élevé pour le maintenir liquide dans un tube de verre scellé.

La difficulté consiste seulement à sceller le tube. Pour tourner cette difficulté, il suffit de refroidir le tube suffisamment pour faire passer le corps liquide à l'état solide. Dans ces conditions on peut faire le vide dans le tube au moyen d'une trompe à mercure et sceller ensuite le verre avec facilité.

Avec quelque habitude et en laissant une épaisseur de verre assez grande dans la partie effilée, on obtient des tubes pouvant résister à des pressions de 200 à 300 atmosphères.

Pour ces expériences nous employons couramment des tubes en cristal de 10 mm. de diamètre extérieur et de 6 mm. de diamètre intérieur. Nous avons maintenu dans ces tubes pendant des années, soit de l'ammoniac, soit du chlore, soit de l'hydrogène sulfuré liquides. Si les pressions doivent être plus fortes, nous utilisons des tubes de 7 mm. de diamètre à l'extérieur et de 5 mm. à l'intérieur. Nous conservons dans de semblables tubes de l'acétylène et de l'acide iodhydrique liquides. Cette méthode s'applique très bien à la conservation des gaz purs et secs.

Enfin lorsque la pression doit s'élever jusqu'à 300 atmosphères, nous employons des tubes ayant 1^{mm},5 à l'intérieur et 6 mm. à l'extérieur.

Nous rappellerons à ce sujet les expériences que nous avons faites sur le sulfammonium, sur l'action de l'iode en présence de l'ammoniac ou sur l'action de l'acétylène liquide sur les métaux alcalins.

Lorsqu'on solidifie l'acétylène, on remarque que ce corps prend très facilement l'état cristallin. Sorti du tube de verre, il peut être allumé en un point, il brûle alors avec une flamme fuligineuse comme un morceau de camphre.

C'est en appliquant ces méthodes que, dans notre laboratoire, M. Defacqz a pu étudier l'action de l'acide iodhydrique liquide sur certains chlorures métalliques et que M. Lebeau a pu poursuivre ses recherches sur l'action des métaux alcalins sur l'hydrogène arsénié liquide.

Lorsque l'expérience est terminée l'étude des produits de la réaction est très facile. Il suffit de refroidir le tube pour solidifier tous les gaz qui s'y trouvent et de mettre l'extrémité effilée du tube en communication avec une pompe à mercure. On casse ensuite la pointe du tube scellé, puis en laissant s'élever la température on peut fractionner les différents corps gazeux et liquides

qui se sont produits. Les produits non volatils à la température ordinaire restent au fond du tube.

Certaines précautions doivent toujours être prises dans ces expériences, en particulier on doit avoir des gaz aussi purs que possible et surtout éviter l'humidité. Nous ajouterons que toutes les réactions qui mettent de l'hydrogène en liberté ne peuvent être étudiées par cette méthode. La pression devient trop forte et les tubes éclatent.

Enfin si l'on évitait l'explosion, il faudrait pousser le refroidissement jusqu'à la solidification de l'hydrogène, ce qui est actuellement assez difficile.

Du reste, dans ces conditions, la réalisation de ces expériences devient à peu près impossible.

En effet lorsqu'on soumet un tube en cristal à la température d'ébullition de l'oxygène, il se trempe et se brise souvent en revenant à la température ordinaire.

Cette propriété complique singulièrement les expériences entreprises au-dessous de -200° . On peut éviter en partie cette difficulté en laissant les tubes revenir très lentement à la température ordinaire et en les maintenant pendant plusieurs heures entre -110° et -50° .

Nous ferons remarquer en terminant cette note que ces manipulations sont toujours dangereuses et que l'on doit prendre de grandes précautions dans le maniement des tubes de verre renfermant des gaz et des liquides à pressions élevées.

N° 67.— Décomposition du calcium-ammonium et du lithium-ammonium par le chlorure d'ammonium ; par M. Henri MOISSAN.

La solubilité des sels ammoniacaux dans l'ammoniac nous a permis d'entreprendre quelques expériences nouvelles sur l'ammonium.

Nous avons pensé qu'un certain nombre de réactions chimiques pouvaient être faites à basse température, de façon à essayer de mettre l'ammonium en liberté si ce radical peut exister aux environs de -100° .

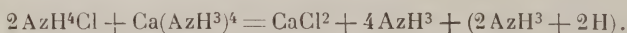
Pour cela nous avons fait réagir le chlorydrate d'ammoniac sur le calcium ammonium. Ce dernier composé a pour formule $\text{Ca}(\text{AzH}^3)^4$. Si la réaction se produit le calcium s'unira au chlore pour donner du chlorure de calcium et l'ammonium sera mis en liberté.

Voici comment l'expérience a été disposée : un tube en U renfermant un poids déterminé de calcium était traversé par un courant de gaz ammoniac pur et sec. L'une des branches du tube était étranglée à mi-hauteur et sur l'étranglement un tampon de coton supportait des cristaux bien secs de chlorhydrate d'ammoniaque.

En refroidissant à -40° la partie inférieure du tube on condensait du gaz ammoniac qui fournissait immédiatement du calcium ammonium $\text{Ca}(\text{AzH}^3)^4$, dont la dissolution s'effectuait dans l'excès d'ammoniac liquide. Ce composé était amené à -80° puis on refroidissait la partie étranglée de l'appareil où se trouvait le chlorhydrate. Aussitôt l'ammoniac ruisselait sur les parois du tube et entraînait le chlorure qui réagissait de suite à -80° sur le calcium-ammonium. Ce dernier composé ne tardait pas à perdre sa teinte mordorée. A la suite du tube en U se trouvait un tube à dégagement d'une hauteur de $0^{\text{m}},80$ qui permettait de recueillir sur le mercure les gaz qui se dégageaient. Ces gaz se rendaient dans une éprouvette contenant de l'eau bouillie pour absorber l'ammoniac en excès. A la fin de l'expérience on balayait l'appareil par un rapide courant d'ammoniac. Dans une expérience nous avons employé $0^{\text{gr}},155$ de calcium et $0^{\text{gr}},421$ de chlorhydrate d'ammoniaque. Après absorption de l'ammoniac nous avons recueilli (ramenés à 0° et 760 mm.) $88^{\text{cc}},6$ de gaz hydrogène, nous nous sommes assuré de la pureté de ce dernier par combustion eudiométrique. De plus nous avons reconnu que le résidu formé était du chlorure de calcium ammoniacal et un petit excès de chlorure d'ammonium.

Théoriquement $0^{\text{gr}},155$ de calcium devaient nous donner dans le cas d'une réaction et d'un dédoublement de AzH^4 en AzH^3 et H le volume de 86 cc. d'hydrogène.

On voit donc que nous pouvons exprimer cette décomposition par l'égalité suivante :



La conclusion à tirer de cette expérience est donc qu'à -80° le groupe AzH^4 mis en liberté se dédouble en ammoniac et hydrogène ; qu'en un mot l'ammonium ne paraît pas exister en présence d'un excès d'ammoniac à -80° .

Cette expérience a été répétée une seconde fois avec des poids différents, elle a fourni les mêmes résultats.

Nous avons établi antérieurement que le lithium-ammonium de même que le calcium-ammonium était stable à la température et à la pression ordinaires. L'expérience a été faite dans le même

appareil. La décomposition du lithium-ammonium est plus rapide que celle du calcium ammonium à -80° .

En partant de 0^{gr},059 de lithium et de 0^{gr},454 de chlorhydrate d'ammoniaque nous avons obtenu (ramené à 0° et 760 mm.) 98 cc. d'hydrogène alors que la théorie nous indiquait 94^{cc},3.

Dans cette nouvelle expérience exprimée par l'égalité



nous n'avons pu recueillir que l'hydrogène correspondant à $\text{AzH}^3 + \text{H}$.

Cette expérience a été variée de différentes façons en opérant toujours sur des poids déterminés nous avons fait arriver la solution de chlorure dans le lithium-ammonium ou inversement le métal-ammonium très dilué dans la solution de chlorure. Dans tous les cas à des températures comprises entre -75° et -80° la décomposition du groupe AzH^4 s'est produite et nous avons recueilli le volume d'hydrogène libre qui correspondait au poids du lithium mis en réaction.

En résumé le calcium-ammonium et le lithium-ammonium réagissent sur le chlorure d'ammonium en solution dans l'ammoniac liquéfié à -80° mais dans ces conditions il y a mise en liberté d'ammoniac et d'hydrogène et le groupe AzH^4 , l'ammonium ne peut être isolé.

N° 68. — Électrolyse du chlorure d'ammonium en solution dans l'ammoniac liquéfié; par M. Henri MOISSAN.

Dans un numéro des *Berichte*, M. Otto Ruff (1) vient de publier des expériences intéressantes sur l'électrolyse de l'iodure d'ammonium et sur la non-existence de l'ammonium en présence d'une solution d'ammoniac liquéfié à la température de -95° .

A la suite de nos recherches sur le lithium-ammonium (2) et le calcium-ammonium (3), nous avons fait quelques essais sur l'électrolyse des sels ammoniacaux des hydracides en solution dans l'ammoniac à -80° , mais nous n'avons encore rien publié sur ce sujet.

Nous décrivons aujourd'hui ces expériences. En étudiant la solubilité des composés halogénés de l'ammonium dans l'ammo-

(1) OTTO RUFF, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 2604.

(2) MOISSAN, *Comptes rendus*, 1898, t. 127, p. 685.

(3) MOISSAN, *Comptes rendus*, 1899, t. 126, p. 26.

niac liquéfié à -50° , on remarque que l'iodure d'ammonium est très soluble, que le bromure l'est encore suffisamment, que le chlorure l'est peu, et enfin que le fluorure est à peu près insoluble.

L'électrolyse du chlorure d'ammonium se fait avec facilité dans un appareil de verre et au moyen d'électrodes en platine. Nous avons employé un tube en U de forme spéciale que nous décrivons dans le mémoire donné à ce sujet aux Annales de Chimie. Le gaz ammoniac est complètement privé d'eau par son passage sur de la potasse fondue, puis sur de la tournure de sodium. Nous avons vérifié tout d'abord les importants résultats de C. Frenzel (1), à savoir que la conductibilité de l'ammoniac liquéfié diminuait avec sa pureté. En faisant passer un courant de 115 volts et 30 ampères dans de l'ammoniac préparé avec soin, il ne se dégageait aucun gaz aux électrodes, et il ne passait qu'un centième d'ampère au travers du liquide. Aussitôt que l'on faisait dissoudre le chlorhydrate d'ammoniaque dans l'ammoniac, le courant passait avec facilité, et l'on voyait des bulles gazeuses se dégager en abondance à chaque pôle sur les lames de platine. Au pôle positif il se produit du chlore, qui colore toute la masse en jaune. Il est assez curieux de remarquer qu'à cette basse température, entre -60° et -80° , il ne se dégage pas d'azote. On sait qu'à la température ordinaire, le chlore en présence d'un excès d'ammoniaque fournit de l'azote et du chlorure d'ammonium



Il ne se produit pas non plus de chlorure d'azote dans les conditions de notre expérience.

Dès que le courant traverse la solution, on recueille au pôle négatif et d'une façon continue de l'hydrogène.

La combustion eudiométrique nous a montré que cet hydrogène est pur.

Ainsi le chlorure d'ammonium en solution dans l'ammoniac liquéfié s'électrolyse avec facilité; mais il ne fournit que de l'hydrogène au pôle négatif, et du chlore au pôle positif.

Les résultats sont identiques avec l'iodure d'ammonium ainsi que l'a montré M. Otto Ruff. Il se dégage de même de l'iode au pôle positif et de l'hydrogène au pôle négatif. Nous avons vérifié que l'iode ne réagit pas sur l'excès d'ammoniac à cette basse température et que l'on recueille de l'iode en nature.

(1) C. FRENZEL, *Zeitschrift für Electrochimie*, 1900, n° 38, p. 477.

M. Hugo (1) vient de prouver qu'il n'en est pas de même à la température de $-33^{\circ},5$ et que, dans ces conditions, l'iode en présence de l'ammoniac liquéfié donne le composé $AzI^3,3AzH^3$.

Du reste on peut démontrer que cette différence de réaction n'est due qu'à l'abaissement de température. Pour cela on liquéfie du gaz ammoniac bien sec sur de l'iode exactement privé d'eau, à -70° . Le tube est ensuite porté à -80° , puis on le scelle.

Tant que la température ne s'élève pas au-dessus de -70° , l'ammoniac reste incolore et les cristaux d'iode ne sont pas attaqués. L'expérience a duré toute une journée. Au contraire si l'appareil est abandonné à la température du laboratoire, on voit bientôt se former un liquide de couleur foncée très dense, qui se réunit au fond du tube. La réaction entre l'iode et l'ammoniaque liquéfié ne se produit donc pas à -70° .

N° 69. — Action des métaux-ammonium sur l'hydrogène sulfuré ; par M. Henri MOISSAN.

Dans une notice précédente, nous avons indiqué que, par l'électrolyse des sels ammoniacaux dans l'ammoniac liquéfié ou par l'action des métaux-ammonium, on recueillait de l'ammoniac et de l'hydrogène sans pouvoir isoler l'ammonium.

A la suite de ces expériences, nous avons fait réagir les métaux-ammonium sur l'hydrogène sulfuré, espérant qu'il se produirait une double décomposition avec formation de sulfure métallique et d'ammonium. Le calcium-ammonium, en particulier, à cause de sa valence, semblait se prêter très bien à cette réaction.

Nos premiers essais ont porté sur le lithium-ammonium. L'expérience peut se faire dans un appareil très simple, 3 tubes verticaux en verre longs de 50 cm. contenaient l'un l'ammoniac liquéfié sur la potasse, le second l'hydrogène sulfuré liquéfié sur du chlorure de calcium sec et le troisième du fil de lithium absolument brillant. Ces 3 tubes étaient mis en communication avec un tube horizontal fermé à l'une de ses extrémités et relié par l'autre à une trompe à mercure pour pouvoir recueillir le gaz et faire le vide dans l'appareil. Les tubes à lithium et à hydrogène sulfuré portaient un robinet à 3 voies.

Au moyen de la pompe à mercure, on fait le vide sur le lithium qui a été pesé au préalable. Pendant cette opération les 2 autres tubes sont maintenus à -80° . On ferme ensuite le robinet du tube

(1) Hugo, *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, 1900, t. 21, p. 23.

à lithium et l'on fait le vide sur l'ammoniac solide, le tube à lithium est refroidi et mis en communication avec le tube à ammoniac que l'on laisse s'échauffer, l'ammoniac distille et vient se condenser sur le lithium en faisant ainsi du lithium ammonium à l'abri de l'oxygène et de l'humidité.

Lorsque tout le lithium est entré en solution, on laisse distiller l'excès d'ammoniac par la trompe, puis, lentement, on pompe l'excès d'ammoniac jusqu'à apparition d'un petit anneau de métal libre. On fermait alors la communication du tube à lithium-ammonium avec la trompe, refroidissait le tube à hydrogène sulfuré à -90° pour solidifier ce composé, puis on faisait le vide dessus.

Les 2 tubes contenant le lithium-ammonium et l'hydrogène sulfuré étaient mis en communication, et on laissait ce dernier s'échauffer. L'hydrogène sulfuré ne tardait pas à distiller et à venir se condenser sur le lithium-ammonium. On apercevait alors nettement l'hydrogène sulfuré liquéfié au milieu d'un étui de lithium-ammonium solide.

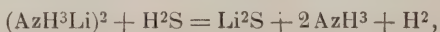
Dès qu'on laissait la température s'élever de quelques degrés, il se produit une attaque bien nette. Des points blancs se forment le long de la gaine bleue du lithium-ammonium et au-dessus de chaque point se dégage un chapelet de fines bulles gazeuses.

Aussitôt que la réaction est commencée, elle se poursuit lentement à cause du peu de solubilité du composé sulfuré du lithium. Cependant elle est continue et, finalement, tout le lithium-ammonium est décomposé. Pendant toute la durée de l'expérience, des bulles de gaz se dégagent et traversent l'excès d'hydrogène sulfuré. Aussitôt que la décomposition est complète, le dégagement gazeux s'arrête.

Nous avons eu soin, dès le début de la réaction, de recueillir les gaz sur le mercure. Et, lorsque la décomposition est complète, on réunit les gaz, après avoir fait le vide dans le tube à lithium. On traite ce gaz par une solution alcaline, pour absorber l'excès d'hydrogène sulfuré, puis on mesure le gaz restant. Une analyse eudiométrique nous a montré que ce gaz était de l'hydrogène pur.

Nous étions parti, dans cette expérience, d'un poids de lithium déterminé, $0^{\text{gr}},032$ et nous avons mesuré finalement le volume d'hydrogène dégagé qui était de $47^{\text{cc}},8$, alors que la théorie donnait $51^{\text{cc}},3$.

Nous avons conclu que cette décomposition était représentée par l'équation suivante :



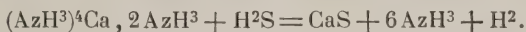
Nous nous sommes assuré ensuite que la transformation du lithium-ammonium en sulfure était complète.

Une deuxième expérience a été faite avec 0^{gr},031 de lithium, elle a donné 47^{cc},9 au lieu de 49^{cc},4, chiffre théorique.

En résumé, à une température comprise entre — 75° et — 70°, l'hydrogène sulfuré liquide réagit sur le lithium-ammonium, fournit du sulfure de lithium, de l'ammoniac et de l'hydrogène. La molécule (AzH⁴)ⁿ si elle se produit dans cette réaction n'est pas stable et se dédouble en hydrogène et ammoniac.

Nous avons fait réagir l'hydrogène sulfuré sur le calcium-ammonium et à la température d'ébullition de l'hydrogène sulfuré — 70° la même décomposition s'est produite.

Il s'est formé du sulfure de calcium et il s'est dégagé de l'hydrogène. D'après le poids du calcium, 0^{gr},0476 et le volume d'hydrogène dégagé, 26^{cc},87, la réaction est représentée par la formule suivante :



La quantité théorique d'hydrogène était de 26^{cc},7.

Il nous était impossible de poursuivre ces réactions à plus basse température, l'ammoniac étant solide à — 75°.

L'hydrogène sulfuré liquide réagit donc à — 73° sur le lithium-ammonium et sur le calcium-ammonium avec dégagement d'ammoniac et d'hydrogène.

L'ammonium, qui d'ailleurs ne représente qu'une conception théorique destinée à unifier quelques formules ne semble pas exister d'après nos réactions chimiques, à la température de — 73° en présence de l'hydrogène sulfuré liquide.

N° 70. — Nouveau traitement de la niobite.

Préparation et propriétés de la fonte de niobium ;

par M. Henri MOISSAN.

L'étude du métal niobium est encore très incomplète et nous ne connaissons aucune de ses propriétés. Nous rappellerons rapidement que Henri Rose (1) avait cherché à préparer ce corps simple en décomposant le fluoxyniobate de potassium par le sodium. D'après Delafontaine (2), la poudre noire obtenue dans cette réaction n'est qu'un oxyde inférieur de niobium. A la suite

(1) HENRI ROSE, *Pogg. Ann.*, t. 104, p. 310.

(2) DELAFONTAINE, *Archives des sciences phys. et nat. de Genève*, 1886, t. 27, p. 167.

de ses belles recherches sur les composés fluorés du niobium et du tantale, Marignac (1) a repris l'étude de cette question. Il a d'abord réduit le fluoniobate de potassium par le sodium, et il a recueilli une poudre de couleur noire ou grisâtre, dont la densité variait de 6, à 6.6, et qu'il regardait comme un hydrure de formule NbH . Il a réduit ensuite le fluoniobate de potassium par l'aluminium. Dans ces conditions, il a préparé un alliage de niobium et d'aluminium voisin de la formule $NbAl^3$.

Enfin M. Roscoë (2) par la réduction du chlorure de niobium dans un courant d'hydrogène, en s'entourant des précautions qu'il a décrites dans son Mémoire classique: *Sur la préparation du Vanadium*, a obtenu une poudre de couleur grise d'une densité de 7,06, ne renfermant plus que 0,27 0/0 d'hydrogène.

Traitement de la niobite. — Nous sommes partis dans ces recherches d'une niobite de provenance américaine, d'une densité de 5,75. Elle se présentait en cristaux agglomérés assez volumineux et se pénétrant les uns les autres. Elle renfermait: acides niobique et tantalique: 83,20; fer: 7,58; manganèse, 3,82; elle contenait en outre une petite quantité de silice. Cette niobite grossièrement concassée était triée à la main pour éliminer les fragments riches en silice.

Le minéral réduit en poudre a été additionné de charbon de sucre, puis aggloméré par pression et chauffé au four électrique 7 à 8 minutes avec un courant de 1.000 ampères sous 50 volts. Pendant l'expérience, la totalité du manganèse, et la plus grande partie du fer et du silicium sont volatilisés. Il reste une fonte grise de couleur claire, à cassure cristalline, qui contient tout le niobium et le tantale combinés au carbone, sans graphite libre. Cette fonte renferme de 2,18 à 2,34 de carbone. Chaque préparation permet d'en obtenir 600 gr. Cet alliage est réduit en poudre grossière puis attaqué par une solution d'acide fluorhydrique pur additionnée d'une petite quantité d'acide nitrique. Après filtration le liquide est traité par le fluorhydrate de fluorure de potassium, de façon à produire avec l'acide tantalique, un fluotantalate, et avec l'acide niobique un fluoxyniobate. On sépare ces deux sels grâce à leur différence de solubilité, en suivant exactement la méthode assez délicate indiquée par Marignac. La petite quantité de fer qui reste dans le fluoxyniobate est précipitée par le sulphydrate d'ammo-

(1) MARIGNAC, Recherches sur le niobium (*Ann. Chim. Phys*, 1886, 4^e série, t. 8, p. 5); Recherches sur la réduction du niobium et du tantale (*Arch. des sciences phys. et nat. de Genève*, 1868, t. 31, p. 89).

(2) Roscoë, *Chem. News*, t. 37, p. 25.

niacque. Le fluoxyniobate est ensuite purifié par des cristallisations successives. Lorsque la chauffe de niobite et de charbon a été bien faite au four électrique, la fonte doit fournir, par dissolution dans l'acide fluorhydrique, un liquide incolore. En effet s'il reste du manganèse, il se forme une solution brune due à l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbure de manganèse. Le fluoxyniobate de potassium est ensuite transformé en acide niobique, qui, après calcination est tout à fait blanc.

Préparation de la fonte de niobium. — Nous avons fait un mélange de : acide niobique 82, charbon de sucre 18, répondant à la formule



Ce mélange légèrement humecté d'essence de térébenthine, a été aggloméré par pression sous forme de petits cylindres qui ont été ensuite calcinés lentement au four Perrot. Un certain nombre de ces cylindres ont été disposés dans une nacelle de charbon placée au milieu d'un tube de même substance, au milieu de notre four électrique à tube. La durée de la chauffe est très courte, elle doit être de trois minutes avec un courant de 600 ampères sous 50 volts. La réaction est violente, on voit l'acide niobique entrer en fusion rapidement, et aussitôt la réaction se produit avec une vive effervescence. Dès que cette dernière est terminée, on arrête la chauffe. Après refroidissement la nacelle renferme un lingot bien fondu, peu adhérent au graphite, et à cassure franchement métallique (1).

Propriétés physiques. — La fonte de niobium est assez dure ; elle raye profondément le verre et facilement le quartz. Au chalumeau à gaz oxygène, il nous a été impossible de l'amener à l'état liquide son point de fusion est donc supérieur à 1800°. Au four électrique, elle se liquéfie avec facilité.

Propriétés chimiques. — La fonte de niobium chauffée légèrement dans une atmosphère de fluor devient incandescente, et fournit d'abondantes fumées blanches d'un fluorure volatil. A la température de 205° elle est attaquée par le chlore avec un grand dégagement de chaleur, et il se produit le chlorure de niobium volatil NbCl_5 , de couleur jaune d'or. La vapeur de brome l'attaque à une température un peu supérieure en fournissant un sublimé jaune à peine coloré. A la température de fusion du verre, l'iode est sans action.

(1) Le refroidissement doit se faire autant que possible à l'abri de l'azote de l'air.

La fonte de niobium réduite en poudre et chauffée dans un courant d'oxygène prend feu vers 400° ; l'incandescence est très vive, et il se fait un acide niobique léger qui paraît foisonner au moment de la combustion. La réaction est identique en présence de l'air, bien que la température de combinaison soit plus élevée.

La vapeur de soufre à la température de 600° ne produit qu'une attaque superficielle. Le sélénium et le tellure sont sans action à la même température.

Lorsqu'on chauffe cette fonte de niobium réduite en poudre, dans un courant d'azote à 1200° chaque parcelle de métal se recouvre d'une belle couche jaune, plus ou moins profonde, d'un azoture de niobium dont nous donnerons plus tard la composition. Mais à une température de 500 à 600° l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine sont sans action apparente sur cette fonte de niobium.

L'action du carbone est assez curieuse. Maintenu peu de temps à l'état liquide en présence de graphite, le niobium absorbe lentement du carbone qui entre en combinaison. En chauffant de l'acide niobique en présence d'un excès de carbone nous n'avons pas encore obtenu de fonte contenant un excès de graphite.

Le niobium s'allie difficilement avec les métaux: le potassium, le sodium et le magnésium peuvent être distillés sur cette fonte de niobium sans s'y combiner. Il ne donne pas de combinaison avec le zinc. Chauffé avec du fer doux à la température de fusion du métal, une petite quantité entre en combinaison. L'examen d'une surface polie de cet alliage de fer et de niobium a montré: 1° des fragments de niobium non altérés; 2° des stries irrégulières d'une combinaison de fer et de niobium, ou d'un carbure double de fer et de niobium; 3° d'un milieu ferrugineux très abondant servant de dissolvant.

L'acide chlorhydrique gazeux attaque la fonte de niobium au-dessous du rouge sombre et sans incandescence; il se dégage de l'hydrogène, et il se sublime un chlorure d'un blanc jaunâtre.

A la température ordinaire, le niobium ne réagit pas sur l'eau; même à 600° , la vapeur d'eau et l'hydrogène sulfuré n'exercent aucune action sur la fonte de niobium réduite en poudre.

Le gaz ammoniac passant au rouge sur cette fonte en poudre fine est complètement dissocié en hydrogène et azote. Le niobium dans cette expérience ne change pas de poids, et il paraît se faire une décomposition semblable à celles qui ont été indiquées par MM. Ramsay et Young.

Le gaz acide sulfureux est réduit avec incandescence vers 600° . Le protoxyde d'azote au rouge sombre produit une combustion très

vive, et il reste une poudre grise qui ne renferme pas d'azote. La réaction est incomplète. Avec le bioxyde d'azote, on obtient le même résultat et la combustion est plus vive. L'anhydride phosphorique est réduit par la fonte de niobium au rouge sombre, avec une abondante volatilisation de vapeurs de phosphore. Le gaz acide carbonique est décomposé au rouge avec production d'oxyde de carbone. L'acide iodique et l'anhydride arsénique sont réduits avec incandescence à une température plus basse. Le sesquioxyde de chrome maintenu au four électrique avec la fonte de niobium liquide est réduit avec facilité et donne un alliage cassant de chrome et de niobium.

Le protoxyde et le bioxyde de plomb additionnés de niobium pulvérisé déflagrent dès qu'on les chauffe légèrement. Les deux chlorures de mercure sont décomposés au rouge sombre avec formation de chlorure de niobium et mise en liberté de mercure.

La fonte de niobium est attaquée par la potasse en fusion ; il se fait un niobate alcalin, et de l'hydrogène se dégage.

Le sulfate de potassium en fusion est réduit par le niobium, avec production de sulfure de potassium et de petits cristaux bleus insolubles dans l'eau bouillante et présentant au microscope l'apparence de petits cubes. Le chlorate de potassium ne réagit pas sur le niobium avant sa température de décomposition. Mais lorsque cette température est atteinte, la réaction se produit avec une vive incandescence. De même l'azotate de potassium chauffé à sa température de décomposition, fournit avec la fonte de niobium un violent dégagement de vapeurs nitreuses.

La solution d'acide fluorhydrique attaque lentement la fonte de niobium. Au contraire l'acide chlorhydrique et l'acide azotique n'exercent aucune action sur ce corps, même à leur température d'ébullition. L'acide sulfurique n'est pas décomposé à froid par la fonte de niobium réduite en poudre fine. En chauffant, l'attaque se produit avec une grande lenteur ; l'acide se colore en brun, et il se précipite de l'acide niobique. La fonte de niobium n'est pas attaquée par l'eau régale, tandis qu'elle se dissout rapidement dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique.

Analyse. — Le dosage du carbone dans la fonte de niobium a été fait par combustion dans l'oxygène.

La fonte réduite en poudre fine était placée dans une nacelle et chauffée dans un tube de verre de Bohême. La combustion se fait avec une grande facilité, et nous nous sommes assuré qu'elle est rapidement complète. Du poids d'acide carbonique recueilli, il est facile de déduire le poids du carbone combiné. Nous rappellerons

que dans toutes les fontes que nous avons préparées jusqu'ici, nous n'avons jamais rencontré de graphite libre (1). Nous indiquons ci-dessous quelques-unes de nos analyses.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone combiné.....	3.40	3.15	2.95	2.71	2.30

Conclusions. — En résumé l'emploi du four électrique permet d'obtenir une fonte mixte de niobium et de tantale, de laquelle, en appliquant la méthode de Marignac, on peut séparer le niobium et le tantale sous la forme de composés oxygénés.

L'acide niobique, qui était irréductible par le charbon à la plus haute température de nos fourneaux ordinaires et à celle du chalumeau à gaz oxygène, peut être réduit dans mon four électrique et donner une fonte très dure, ne contenant qu'une petite quantité de carbone combiné. Cette fonte qui reste solide à la température de fusion du platine, qui est à peu près inattaquable par les acides, qui n'exerce pas d'action au rouge sur la vapeur d'eau, qui brûle dans l'oxygène avec facilité en produisant un acide stable, possède en même temps des propriétés réductrices très curieuses. Cet ensemble de réactions éloigne le niobium des métaux et rapproche ce corps simple du bore et du silicium.

N° 71. — Sur la préparation du tantale au four électrique, et sur ses propriétés; par M. Henri MOISSAN.

Dans un mémoire précédent nous avons indiqué que la niobite réduite en poudre et additionnée de charbon de sucre fournissait au four électrique une fonte riche en niobium et en tantale. La masse métallique traitée par l'acide fluorhydrique additionné d'acide nitrique, puis par le fluorure de potassium donnait un mélange de fluotantalate et de fluoxyniobate de potassium. En appliquant à ces sels la méthode de séparation de Marignac, nous avons préparé environ 4 kilogr. de fluoxyniobate et de fluotantalate de potassium.

Le mélange de ces deux sels a été épuisé six fois par l'eau bouillante. Le fluotantalate restant après avoir été lavé à l'eau distillée, a été décomposé par son poids d'acide sulfurique dans une capsule de platine. Le précipité blanc lavé avec soin à l'eau chaude a été calciné. L'acide tantalique retient, après lavage et calcination,

(1) Nous nous sommes assuré, dans des expériences préliminaires, que la fonte de niobium ne dissolvait pas l'azoture de ce même corps simple.

0.32 de soufre à l'état d'acide sulfurique sous forme de combinaison. On mélange à cet acide tantalique 10 0/0 de carbonate d'ammoniaque pur, puis on calcine. Cette opération est répétée deux fois.

Après nous être assuré de la pureté de l'acide tantalique par sa densité et par son poids moléculaire, nous avons cherché à le réduire par le carbone à la température du four électrique.

Nous rappellerons que Berzélius, en chauffant le fluotantalate de potassium avec du potassium, a obtenu une poudre grise ne conduisant pas l'électricité et d'une densité de 10.08.

Henri Rose, en décomposant par le sodium le fluotantalate du même métal a recueilli une poudre noire d'une densité de 10.78 et bonne conductrice de l'électricité.

Children, par l'électrolyse de l'acide tantalique au moyen d'un courant intense, obtint un tantale de couleur jaune rougeâtre et très cassant.

Enfin, Marignac, en décomposant un fluotantalate par l'aluminium, a préparé et décrit un alliage cristallisé de tantale et d'aluminium.

L'acide tantalique était regardé jusqu'ici comme infusible et irréductible par le carbone. Nous avons additionné cet acide tantalique d'une quantité de charbon de sucre correspondant à la réaction :



Pour obtenir une fonte ne contenant que peu de carbone, il est utile d'augmenter de 1/10^e la proportion d'acide tantalique.

Ce mélange a été aggloméré par la pression sous forme de petits cylindres qui ont été chauffés au four Perrot dans une brasque de charbon de sucre.

Après cette calcination qui donne au mélange une certaine consistance, on dispose ces cylindres dans un creuset de graphite que l'on chauffe au four électrique. On peut aussi placer ces cylindres dans une nacelle de graphite au milieu d'un tube de même substance. Dans les deux cas, l'élévation de température doit être très grande, si l'on veut liquéfier la fonte de tantale. Sans quoi la réduction se produit bien, mais les cylindres, tout en se frittant, conservent à peu près leur forme, et présentent à la loupe l'aspect d'une masse métallique caverneuse recouverte d'une petite couche jaune ou orangée.

Lorsqu'on chauffe 5 minutes avec un courant de 800 ampères sous 60 volts, on n'obtient qu'une masse frittée ; il faut chauffer pendant 10 minutes pour arriver à la fusion du tantale.

Propriétés du tantale. — Ce tantale, lorsqu'il est suffisamment chauffé, s'obtient sous forme d'une masse métallique brillante à cassure cristalline. Certaines préparations nous ont donné une fonte ne contenant plus que 0.5 de carbone, mais, dans ce cas, plus de la moitié du tantale avait été volatilisée pendant la préparation. Cette fonte, peu riche en carbone, raye le verre et le cristal de roche avec facilité; elle est infusible au chalumeau oxyhydrique qui la transforme rapidement en acide tantalique. Elle peut être fondue dans le four électrique, mais avec un arc puissant. Sa densité a été trouvée égale à 12.79, tandis que la densité du tantale préparé par Berzélius était de 10.08 et celle du tantale de Rose 10.78.

La fonte de tantale réduite en poudre fine et légèrement chauffée prend feu dans le fluor en fournissant d'abondantes vapeurs qui, par condensation sur un corps froid, donnent un fluorure.

Dans un courant de chlore, l'attaque du tantale commence lentement dès 150°. Elle augmente vers 200°, et enfin, à 250°, la combinaison se produit avec incandescence; il se sublime un chlorure de tantale en longues aiguilles jaune orangé. Ce chlorure est facilement fusible et se volatilise sans décomposition dans une atmosphère de chlore. Le brome peut être distillé sur la poudre de tantale sans produire aucune réaction. Mais au rouge sombre, il commence à donner un sublimé jaune et, au point de ramollissement du verre, la réaction devient complète en dégageant beaucoup de chaleur.

La vapeur d'iode ne réagit pas sur le tantale à une température de 600°.

Si nous plaçons du tantale dans un courant d'oxygène sec, il faut le porter à la température (prise à la pince thermo-électrique) de 600° pour qu'il prenne feu et qu'il continue à brûler avec une vive incandescence.

A la température de 700°, le soufre, le sélénium et le tellure n'ont pas réagi.

Chauffé dans un courant d'azote à 1200°, le tantale n'augmente que très peu de poids, et ne se transforme pas en azoture. Le phosphore et l'arsenic peuvent être distillés sur le tantale au point de ramollissement du verre, sans produire aucune réaction. Il en est de même de l'antimoine.

Une fonte de tantale ne contenant que 0.6 de carbone ne se combine pas au sodium, au potassium ou au zinc en fusion. Chauffée

au four électrique avec du fer, une faible partie entre en combinaison, et le culot ne présente aucune homogénéité.

L'acide chlorhydrique gazeux attaque le tantale en produisant un sublimé blanc dont la couleur fonce avec une élévation de température ; il se dégage en même temps de l'hydrogène. La vapeur d'eau et l'hydrogène sulfuré ne réagissent pas sur le tantale à la température de 600°, ou, si cette réaction se produit, elle est tout à fait superficielle.

Le gaz ammoniac est décomposé au rouge sombre par la poudre de tantale, dont la couleur fonce sans changer de poids.

Le gaz acide sulfureux est réduit par le tantale avec incandescence vers 500° en produisant un abondant dépôt de soufre, et un oxyde de tantale.

A la même température l'oxyde azoteux et l'oxyde azotique réagissent avec une vive incandescence.

L'anhydride phosphorique est réduit avec facilité au-dessus du rouge en dégageant d'abondantes vapeurs de phosphore, mais sans incandescence.

La poudre de tantale chauffée légèrement avec l'anhydride iodique devient incandescente et fournit un abondant dégagement de vapeurs d'iode.

L'acide arsénique est réduit par le tantale au-dessus du rouge.

Les composés riches en oxygène comme le bioxyde de manganèse sont réduits par le tantale avec incandescence.

Le protoxyde et le bioxyde de plomb légèrement chauffés avec du tantale en poudre deviennent incandescents et fournissent comme résidu une éponge noire contenant de petits globules de plomb fondu. Le protochlorure et le bichlorure de mercure sont réduits avec facilité à chaud, et donnent un sublimé de mercure métallique.

La potasse en fusion est attaquée par le tantale, dégage de l'hydrogène et donne un sel alcalin. Le chlorate de potassium chauffé ne réagit pas sur le tantale, même à sa température de décomposition. Nous avons démontré précédemment qu'il n'en était pas de même du niobium. C'est donc une des réactions qui différencient ces deux corps simples.

L'attaque du tantale par l'azotate de potassium en fusion se produit de même plus lentement qu'avec le niobium ; il n'y a pas d'incandescence et il se dégage du peroxyde d'azote.

Les acides sont sans action sur le tantale. Seul l'acide sulfurique concentré l'attaque lentement à l'ébullition en prenant une couleur brune. L'eau régale est sans action, mais de même que le silicium

et le niobium, le tantale est attaqué avec facilité par un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique.

Ces différentes réactions établissent donc que le tantale possède des propriétés réductrices très particulières qui le rapprochent plutôt des métalloïdes que des métaux.

Les réactions sont semblables à celles du niobium. Ce parallélisme est très accusé, et la différence que ces deux corps simples présentent est que le niobium est un réducteur plus énergique que le tantale.

Analyse. — Le dosage du carbone a été fait par combustion. Un poids de fonte réduit en poudre est chauffé dans une nacelle au milieu d'un courant de gaz oxygène.

Tout le carbone est transformé en acide carbonique, qui est recueilli et pesé. Par augmentation de poids de la nacelle, on peut déduire de l'acide tantalique formé, la quantité de tantale mise en expérience.

Il faut avoir soin dans cette analyse de bien s'assurer si le tantale a été complètement transformé par la combustion en acide tantalique.

Nous avons trouvé ainsi les chiffres suivants, en prenant 183 comme poids atomique du tantale.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone combiné.....	2.5	1.8	1.1	0.66	0.5
Tantale.....	96.7	97.35	»	»	»

**N° 72. — Essai de dédoublement de l'acide
monochlorosulfonacétique (monochlorosulfonéthanoïque);
par M. Ch. PORCHER.**

L'acide chlorosulfonacétique obtenu par Rathke en faisant agir le sulfite de potassium sur l'acide trichloracétique est préparé beaucoup plus commodément et avec des rendements bien meilleurs en utilisant le procédé de R. Andreasch (1) qui consiste à faire agir la chlorhydrine sulfurique (SO^3HCl) sur l'acide monochloracétique.

L'acide chloracétique est chauffé au bain-marie avec un faible excès de la quantité théorique de la chlorhydrine sulfurique dans un ballon en communication avec un réfrigérant ascendant oblique dont l'extrémité aboutit à un entonnoir renversé plongeant légèrement dans une cuve à acide sulfurique. Quand le dégagement

(1) *Mon. f. Ch.*, 1886, t. 7, p. 158.

d'HCl se ralentit, Andreasch chauffe au bain de paraffine sans dépasser la température de 140 à 150°.

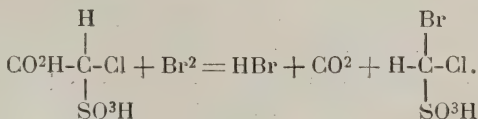
J'ai constaté qu'en terminant l'opération au bain-marie, et on le peut en prolongeant la chauffe et en ayant soin d'agiter de temps en temps, les rendements sont quelque peu supérieurs à ceux que l'on obtient en se servant à la fin du bain de paraffine. Jamais cependant je n'ai obtenu plus de 28 à 30 0/0 de la quantité calculée.

Dans le ballon on trouve un liquide épais noirâtre qu'on jette dans l'eau petit à petit et qu'on neutralise ensuite par du carbonate de baryum.

La liqueur filtrée et concentrée laisse déposer un sel de baryum qu'il est facile de purifier par plusieurs cristallisations successives. C'est du sel de baryum que l'on part pour obtenir l'acide en utilisant successivement SO^4H^2 , CO^3Pb et H^2S .

L'acide chlorosulfonacétique possède un carbone asymétrique et doit être par conséquent dédoublable.

Mais ce qui fait surtout l'intérêt de ce composé c'est qu'il conduit assez facilement par chauffage du sel de baryum en tube scellé avec du brome à l'acide chlorobromométhane-sulfonique suivant la réaction :



Or ce dernier corps ne possède qu'un seul atome de C qui est asymétrique et on peut tenter de réaliser sur lui et directement un dédoublement, car ce n'est pas un corps neutre et il possède un SO^3H qui peut s'unir aux alcaloïdes.

Swarts (1) en partant de l'acide fluorochlorobromacétique a obtenu le fluorochlorobromométhane.

Ce corps il est vrai ne possède qu'un carbone lequel est asymétrique, mais il est neutre et ne peut s'unir par conséquent, ni à un alcaloïde actif, ni à un acide actif, d'où l'impossibilité de le dédoubler directement, Swarts était obligé d'opérer au préalable, le dédoublement sur l'acide fluorochlorobromacétique, qui le conduisait par départ de CO^2 au fluorochlorobromométhane.



(1) Mémoires couronnés par l'Académie des sciences et des lettres de Belgique (collection 8°-I-LIV, 1896).

Mais avec cet acide triplement substitué, il n'a jamais eu qu'une séparation partielle, nous en verrons la raison tout à l'heure, et l'on peut dire que sa tentative d'obtenir un corps asymétrique à un seul C a presque échoué.

C'est alors que j'ai pensé à m'adresser à l'acide chlorobromo-méthane sulfonique, mais avant il était indiqué de dédoubler l'acide chlorosulfonacétique.

Les tentatives de dédoublement font l'objet de cette courte note. C'est sur les conseils de M. Ph. Guye que je me suis décidé à la publier, et je tiens à le remercier bien vivement ici des encouragements qu'il m'a prodigués.

La difficulté de séparer des corps de la nature de ceux dont j'ai parlé tout à l'heure provient de ce que leur pouvoir rotatoire est extrêmement peu stable, lorsque le carbone asymétrique est uni directement à un ou plusieurs halogènes. Or c'est précisément le cas ici et c'est ce qui nous explique les résultats de Swarts et aussi les nôtres.

La cinchonine et la strychnine conviennent très bien pour dédoubler l'acide chloro-sulfonacétique racémique. C'est ainsi qu'avec 45^{gr},75 d'acide qui nécessitent 154^{gr},20 de cinchonine, la liqueur amenée à 4225 cc. conduit à une séparation extrêmement nette; 100 gr. d'un premier sel précipitent en très beaux cristaux, les 100 derniers restent dissous et on les extrait partiellement de la liqueur aqueuse par des concentrations de plus en plus accentuées.

Les deux sels de cinchonine ainsi obtenus sont purifiés par une ou deux cristallisations et l'on utilise pour l'un, la première portion qui précipite, et pour le second, la deuxième portion.

Tous les deux sont fortement dextrogyres.

Redissous séparément dans l'eau et traités par un léger excès d' AzH^3 , on précipite ainsi la cinchonine; on filtre et l'on chauffe au bain-marie sans dépasser la température de 50°, à la fois pour concentrer et pour faire disparaître l'excès d' AzH^3 .

Avec le premier sel de cinchonine, on obtient un sel ammoniacal lévogyre, avec le second, un sel ammoniacal dextrogyre.

Le dédoublement a donc été nettement effectué par la cinchonine. Mais les rotations observées au polarimètre sont toujours ainsi que le dosage de l' AzH^3 le montre, trop faibles pour le premier sel et trop fortes pour le second sel. C'est qu'il est resté un peu de cinchonine dissoute et on comprend ce qui est arrivé, étant donné le fort pouvoir dextrogyre de la cinchonine.

Nous essaierons de tourner la difficulté en précipitant en milieu alcoolique le sel ammoniacal.

Je me suis en effet assuré que la cinchonine se dissout très facilement dans les sels ammoniacaux en question, en faisant un essai sur un sel ammoniacal antérieurement obtenu. La quantité d'alcaloïde dissoute est telle qu'elle peut précipiter en partie par un excès d' AzH^3 ajoutée au sel ammoniacal. Il y avait donc à *priori* indication, lorsqu'on traite les sels de cinchonine, de se servir d'un excès d' AzH^3 et de laisser celui-ci agir pendant 24 ou 48 heures avant de filtrer.

Mais ceci n'est pas à recommander, car je me suis aperçu que la rotation polarimétrique baisse par suite d'une action trop prolongée de l' AzH^3 . De plus, la cinchonine n'est pas encore entièrement chassée.

En traitant les sels ammoniacaux par la baryte, puis les sels de baryum obtenus successivement par SO^4H^2 , CO^3Pb et H^2S , on devait arriver aux deux acides actifs provenant du dédoublement.

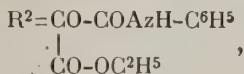
Mais l'action de la baryte, qu'on la fasse porter soit sur les sels de cinchonine, soit sur les sels ammoniacaux actifs, provoque une transformation qui n'a pas encore été nettement caractérisée, mais qui paraît cependant être, soit une racémisation des acides actifs, soit une transformation des inverses optiques l'un dans l'autre, analogue à celles déjà signalées par M. Walden.

Je me propose d'éclaircir ce point dans la suite de mes recherches qui ont également pour objet l'étude de conditions expérimentales plus favorables pour le dédoublement des acides monochlorosulfonacétique et chlorobromométhane-sulfonique.

(Laboratoire de chimie de l'École vétérinaire de Lyon.)

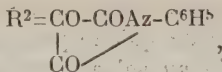
N° 73. — Action de l'isocyanate de phényle sur les éthers de quelques oxyacides ; par M. E. LAMBLING.

Lorsqu'on traite par l'isocyanate de phényle les éthers d'oxyacides α , du type $\text{R}^2=\text{COH}\cdot\text{CO}^2\cdot\text{C}^2\text{H}^5$, R représentant un atome d'hydrogène ou un radical gras ou aromatique, on obtient les phényluréthanes ou phénylcarbammates de ces composés,

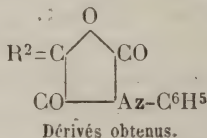
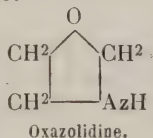


conformément à la réaction bien connue, étudiée par Hoffmann et ses élèves. J'ai montré que lorsqu'on saponifie ensuite ces éthers

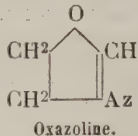
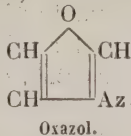
avec de la soude et qu'on décompose par un acide minéral le sel de sodium obtenu, on précipite la phényluréthane de l'acide correspondant. Enfin ces acides, bouillis avec de l'eau, se déshydratent en donnant des anhydrides internes ou lactames du type :



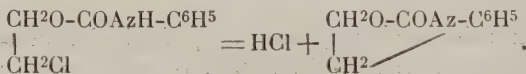
composés qui représentent des dérivés du tétra-hydro- β -oxazol ou oxazolidine.



Tandis que les dérivés de l'oxazol et ceux de l'oxazoline ou dihydro-oxazol,



ont été décrits en assez grand nombre, ceux-ci par M. Gabriel et ses élèves (1), ceux-là par MM. Blümlein, Lewy, Japp et Murray, E. Fischer, Minovici (2), au contraire les oxazolidines actuellement connues sont très rares. Au moment où j'ai commencé le présent travail, et où j'ai décrit dans une note préliminaire (3) les premiers d'entre ces anhydrides internes, on n'avait encore signalé, à ma connaissance, qu'un seul type de dérivé de l'oxazolidine. C'est celui que représente le composé obtenu d'abord par M. Nemirowsky (4) en soustrayant, à l'aide des alcalis, de l'acide chlorhydrique à la phényluréthane ou phénylcarbamate de l'alcool chloréthylique



(1) GABRIEL, *D. ch. G.*, t. 22, p. 1139 et 2220. — GABRIEL et Th. HEYMANN, *ibid.*, t. 23, p. 2502. — S. GABRIEL et R. STELTZNER, *ibid.*, t. 29, p. 2381. — F. SAULMANN, *ibid.*, t. 33, p. 2634.

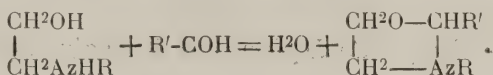
(2) BLÜMLEIN, *D. ch. G.*, t. 17, p. 2097. — M. LEWY, *ibid.*, t. 20, p. 2576, t. 21, p. 2195. — JAPP et MURRAY, *Journ. chem. Soc.*, 1893, t. 1, p. 469. — E. FISCHER, *D. ch. G.*, t. 29, p. 205. — MINOVICI, *ibid.*, t. 29, p. 2097.

(3) LAMBLING, *Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 778.

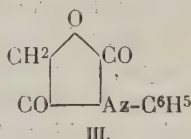
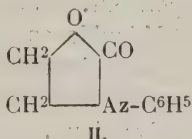
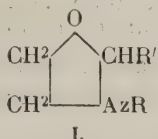
(4) NEMIROWSKY, *Journ. f. prakt. Ch.*, nouv. série, t. 31, p. 173.

Plus tard, M. P. Otto (1), en répétant cette réaction sur des dérivés chlorés analogues (phénylcarbamate de l'alcool dichloro-isopropylique, etc...), a obtenu une série de composés, tous construits sur ce type.

Ce n'est que tout récemment que MM. L. Knorr et H. Matthes (2) ont ajouté à cette série les composés que l'on obtient en traitant les bases oxéthyléniques (éthanolamines) par les aldéhydes :



En ajoutant donc à ces deux types de composés, les anhydrides internes dont je viens de donner plus haut la formule générale, on voit que les oxazolidines actuellement connues appartiennent aux trois types que voici :



Tandis que les oxazolidines de MM. Knorr et Matthes (I) ont un caractère nettement basique et donnent notamment des picrates bien cristallisés, les dérivés bicarbonylés (III) que j'ai obtenus sont neutres et ne marquent aucune tendance basique, ce que l'on pouvait prévoir d'ailleurs, leur atome d'azote étant voisin de deux groupes CO et d'un radical C⁶H⁵, association dont l'influence acidifiante est bien connue.

On verra de plus que ces composés présentent, comme ceux de MM. Knorr et Matthes, mais à un degré plus marqué encore, ce caractère d'être très instables et de repasser aisément à l'état de corps à chaîne ouverte.

Les oxyacides dont les éthers m'ont donné ces oxazolidines sont les acides glycolique, lactique, trichlorolactique, α-oxybutyrique α-oxyisobutyrique, α-oxyvalérianique, α-oxyisovalérianique et phénylglycolique. J'ai étudié, en outre, l'action de l'isocyanate de phényle sur les éthers diéthylloxalique, benzylique et méthylsalicylique.

Dans trois notes antérieures (3), j'ai exposé sommairement les

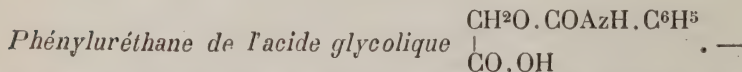
(1) P. OTTO, *ibid.*, t. 44, p. 15.

(2) KNORR et MATTHES, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 3484.

(3) E. LAMBLING, *Bull. Sec. chim.* (3), t. 19, p. 771, 774 et 778.

résultats obtenus avec les éthers de cinq de ces oxyacides (acides glycolique, lactique, trichlorolactique, α -oxybutyrique, α -oxyisobutyrique et phénylglycolique), et j'ai décrit pour chacun de ces acides, la phényluréthane de l'éther, celle de l'acide correspondant et la lactame ou anhydride interne, dérivant de cet acide. Je compléterai d'abord, dans la présente note, les indications relatives à quelques-uns de ces acides.

I. — *Isocyanate de phényle et éther glycolique.*



Bien purifié par recristallisation dans le chloroforme, ce corps fond à 141° , avec un bouillonnement caractéristique et formation de l'anhydride interne correspondant. Chauffé en tube scellé à 150 - 160° avec de l'eau, il se dédouble en glycolanilide et en acide carbonique, accompagnés d'une petite quantité d'aniline et d'acide glycolique. La soude aqueuse le dédouble à l'ébullition en acide carbonique, aniline et acide glycolique.

Le sel de sodium $\text{C}^9\text{H}^8\text{AzO}^4\text{Na}$, $2\text{H}_2\text{O}$, est en fines aiguilles, très solubles dans l'eau chaude, un peu moins solubles dans l'eau froide, un peu solubles à chaud dans l'alcool à 95° .

Analyse. — Trouvé pour le sel desséché à 120° : Az, 6.28 ; Na, 10.86 et 10.63 — calculé pour le sel anhydre : Az, 6.45 ; Na, 10.60. — Trouvé pour le sel hydraté : perte à 120° , 14.06 — calculé pour le sel à $2\text{H}_2\text{O}$: H_2O , 14.22 0/0.

Le sel d'ammonium $\text{C}^9\text{H}^8\text{AzO}^4 \cdot \text{AzH}^4$, obtenu en saturant de gaz ammoniac une solution de l'acide dans l'alcool absolu, se précipite en fines aiguilles, très solubles dans l'eau, solubles aussi dans l'alcool, insolubles dans l'éther. A 112° , il perd déjà de l'ammoniaque et devient acide au papier. A 148 - 150° , il fond avec bouillonnement, perd de l'ammoniaque et donne, surtout vers 160° , un sublimé en aiguilles blanches, constitué par l'anhydride.

Analyse. — Trouvé : Az total, 12.86 ; Az ammoniacal, 6.49 — calculé, 13.23 et 6.61 0/0.

Le sel de baryum $(\text{C}^9\text{H}^8\text{AzO}^4)_2\text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, obtenu par double décomposition, est un feutrage de prismes microscopiques, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante. A partir de 130° , il se décompose lentement.

Analyse. — Trouvé pour le sel desséché à 130° : Ba, 26.13 et 26.14 ; Az, 5.20 et 5.20 — calculé : Ba, 26.15 ; Az, 5.33. — Trouvé

pour le sel hydraté : perte à 130°, 8.81 et 9.35 — calculé pour le sel à $3\text{H}^2\text{O} : \text{H}^2\text{O}$, 9.32 0/0.

Le sel d'argent $\text{C}^9\text{H}^8\text{AzO}^4\text{Ag}$, obtenu par double décomposition, est, en fines aiguilles, plus solubles à chaud qu'à froid. Il paraît contenir une molécule d'eau de cristallisation, mais comme il se décompose lentement entre 110 et 120°, l'analyse du sel est difficile.

Analyse. — Trouvé pour le sel desséché à 120° : Ag, 36.34; Az, 4.79 — calculé pour le sel anhydre : Ag, 35.76; Az, 4.63 0/0.

Lactame dérivée de la phényluréthane de l'acide glycolique
 $\text{CH}^2\text{O}.\text{COAz}.\text{C}^6\text{H}^5$

CO — On a vu que cette lactame se forme par simple ébullition (une demi-heure) de l'acide précédent avec de l'eau. Elle est en aiguilles microscopiques, fondant à 126°.

Ce corps est très peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, mais avec retransformation partielle en acide. Il est assez soluble à chaud dans l'alcool et dans le benzène, beaucoup moins soluble à froid. Il est soluble aussi dans le chloroforme qui l'abandonne par évaporation sous la forme d'un feutrage soyeux et léger de fines aiguilles, mais l'éther ne le dissout que médiocrement. A froid il n'est attaqué que lentement par la solution de carbonate de sodium, mais à l'ébullition il est dissous assez rapidement avec formation du sel de soude correspondant. Les alcalis caustiques le dissolvent plus vite encore, et de ces dissolutions les acides minéraux précipitent, lorsque l'addition est ménagée, les tablettes quadrangulaires caractéristiques de l'acide.

Cette oxazolidine, comme toutes celles dont la description va suivre, n'a aucune propriété basique. Elle ne manifeste notamment aucune tendance à former des sels, contrairement à ce qu'ont observé MM. Knorr et Matthes, pour leurs oxazolidines ne renfermant pas de carbonyles. On a vu quelle est sans doute la raison de ces différences.

Ce composé se forme par une condensation intramoléculaire analogue à celle qui s'opère dans le passage de l'acide δ -amidovalérianique à la δ -valérolactame correspondante ou oxypipéridine, ou dans celui de l'acide *o*-amidophénylacétique à l'oxindol. M. Mouneyrat (1) a obtenu, par une réaction analogue, des phénylhydantoïnes en partant du produit d'addition de l'isocyanate de

(1) MOUNEYRAT, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 35, p. 556.

phényle avec les acides α -aminés, tels que le glycocolle et la leucine.

Cette transformation de la phényluréthane de l'acide glycolique en sa lactame au sein de l'eau bouillante est une réaction limitée. Il suffit, pour s'en assurer, de faire bouillir avec de l'eau un peu de l'anhydride parfaitement neutre : la liqueur devient presque aussitôt franchement acide. J'ai essayé de déterminer la limite de cette transformation à la température de l'ébullition et pour des dissolutions contenant 0.60 0/0 d'acide ou d'anhydride calculé en acide. Comme les deux produits en présence sont peu solubles dans l'eau froide, surtout l'anhydride, on a opéré de la manière suivante :

On introduit respectivement dans deux séries de ballonnets, de 150 cc. de capacité, des quantités connues de l'acide et de l'anhydride, voisines de 0^{sr},30 et on ajoute ensuite, dans chaque ballon, un volume d'eau tel que tous contiennent 50 cc. d'eau pour 0^{sr},30 d'acide, ou d'anhydride calculé en acide. Les ballons sont adaptés chacun à un bon réfrigérant à reflux et les liquides sont maintenus à l'ébullition pendant des temps variant de 1 à 10 ou 11 heures. On s'est assuré par des pesées successives que la condensation est suffisamment efficace et que la perte de poids d'un ballon est à peine de 0^{sr},80 en huit heures. Au bout du temps fixé, chaque ballon est plongé dans l'eau froide, puis on ajoute un peu d'alcool (bien neutre et exempt d'acide carbonique) afin de redissoudre les cristaux précipités par le refroidissement, et l'on fait le titrage acidimétrique du contenu avec de l'eau de baryte et la phénolphthaleine comme indicateur. Des essais préalables avaient établi, bien entendu, la valeur exacte de l'eau de baryte vis-à-vis de l'acide employé.

Je réunis ci-après le résultat final de toutes les opérations qui ont été faites.

1° En partant de 100 p. d'acide, en solution à 0.60 0/0, à l'ébullition, on trouve :

	Après 1 heure.	Après 2 heures.	Après 5 heures.	Après 8 h. 30 m.	Après 10 h. 40 m.
Acide.....	65.25	53.91	45.51	42.74	40.0
Anhydride.....	34.75	46.09	54.49	57.26	60.0

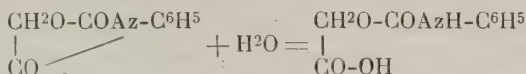
2° En partant d'une quantité d'anhydride équivalente à 100 p. d'acide, on a dans les mêmes conditions :

	Après 1 heure.	Après 2 heures.	Après 5 heures.	Après 8 h. 30 m.
Acide.....	21.30	27.86	31.11	36.81
Anhydride.....	78.70	72.14	68.89	63.19

On voit donc que les deux systèmes : acide + eau bouillante et anhydride + eau bouillante tendent visiblement vers une même limite située au voisinage de 40 0/0 d'acide contre 60 0/0 d'anhydride. Je n'ai pas pu serrer de plus près cette limite, par la raison que vers la douzième heure d'ébullition, il se produit un commencement de décomposition se traduisant par des irrégularités fréquentes dans les résultats. Il est probable que l'acide commence à se transformer partiellement en anilide avec perte d'acide carbonique. Ainsi s'expliqueraient les chutes brusques et considérables de l'acidité du liquide que j'ai observées parfois vers la douzième heure d'ébullition.

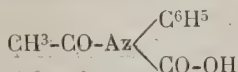
Cette formation de l'anhydride au dépens de l'acide a lieu déjà à la température ordinaire. De l'anhydride mis en contact avec de l'eau donne un mélange qui d'abord parfaitement neutre devient franchement acide vers le 6^e et le 7^e jour.

Je me suis assuré bien entendu que l'acide régénéré en partant de l'anhydride est identique à celui qui provient de la saponification de la phényluréthane de l'acide glycolique. La question devait être posée. Il n'était pas certain, en effet, *a priori* que la chaîne fermée constituée par l'anhydride dût se rouvrir sous l'action des alcalis de la manière que l'on a admise plus haut, c'est-à-dire conformément aux schémas que voici :



La liaison entre CO et Az est une liaison d'anilide, laquelle est d'ordinaire assez résistante, et l'on pouvait admettre, comme l'a fait M. Travers (1) pour le dérivé lactique correspondant, que la chaîne fermée se rouvre au lieu de fixation de l'isocyanate en donnant l'acide $\text{CH}^3\cdot\text{CHOH}-\text{COAz} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$, soit donc l'acide *lactylphénylcarbamique*, ou pour le dérivé glycolique qui nous occupe, l'acide *glycolyl-phénylcarbamique* $\text{CH}_2\text{OH}-\text{COAz} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$.

Il n'existe, à ma connaissance, qu'un acide de ce type; c'est l'acide *acétyl-phénylcarbamique*



(1) MORRIS W. TRAVERS, *The action of phenylisocyanate on certain hydroxy-acids and their esters*. Londres, 1898.

que M. Seifert (1) a obtenu, sous la forme du sel de sodium, en faisant passer un courant d'acide carbonique sur de la sodacétanilide. Mais ce sel est extrêmement instable. Chauffé à l'état sec, il abandonne déjà au dessous de 100° un courant continu de gaz carbonique, et au contact de l'eau et de l'éther il se décompose aussitôt en acétanilide qui se dissout dans l'éther, et en carbonate acide de sodium qui se dissout dans l'eau.

Il est donc *a priori* douteux que la substitution d'un radical glycolyle ou lactyle, au radical acétyle de l'acide acétyl-phénylcarbamique, confère à cette molécule la stabilité que manifestent respectivement les phényluréthanes des acides glycolique et lactique.

On aurait pu essayer de trancher la question en préparant directement de l'acide lactyl- ou glycolylphénylcarbamique, par le procédé même qui fournit l'acide acétyl-phénylcarbamique, c'est-à-dire en faisant agir l'anhydride carbonique sur la lactanilide sodée ou la glycolanilide sodée. Mais il est probable que dans l'action du sodium sur ces deux anilides, ce métal se serait porté aussi bien sur l'oxydrile alcoolique que sur l'hydrogène du groupe AzH^2 , si bien que finalement on serait resté dans l'incertitude quant à la constitution du produit obtenu.

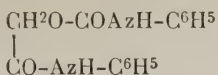
Le problème peut être résolu très simplement par une autre voie. J'ai constaté d'abord, comme je l'ai dit en commençant cette discussion, que l'acide provenant de la saponification de la phényluréthane de l'éther glycolique, et celui que l'on régénère en dissolvant l'anhydride dans un alcali, puis précipitant par un acide fort, sont une seule et même substance. Ils fondent tous deux à 141°, l'évaporation lente de leurs dissolutions dans les divers dissolvants neutres fournit exactement la même image microscopique, enfin leurs dissolutions à 10 0/0 dans de l'alcool à 95° présentent au réfractomètre de Puhlfrieh, exactement le même indice de réfraction.

On a complété cette démonstration en éthérifiant, par l'intermédiaire du sel d'argent et de l'iodure d'éthyle, l'acide régénéré de l'anhydride, et en démontrant l'identité de l'éther obtenu avec la phényluréthane de l'éther glycolique. Cette identité est établie, comme pour l'acide, par la comparaison des points de fusion, des formes cristallines au microscope et des indices de réfraction des dissolutions alcooliques.

J'ai encore confirmé ces résultats de la manière suivante. Je montrerai prochainement que lorsqu'on fait réagir le carbanile sur

(1) SEIFERT, *D. ch. G.*, t. 48, p. 1358.

l'acide glycolique libre, on obtient, par suite de l'action simultanée de cet agent sur la fonction alcool et la fonction acide, la phényluréthane de la glycolanilide, c'est-à-dire le composé :



Si l'acide régénéré de l'anhydride est bien la phényluréthane de l'acide glycolique, il devra en présence de l'isocyanate de phényle se transformer en la phényluréthane de la glycolanilide. C'est ce que l'expérience vérifie. Enfin la glycolanilide elle-même, sous l'action de l'isocyanate de phényle, devra donner encore ce même composé. L'expérience vérifie également cette dernière hypothèse.

L'acide obtenu par la saponification de la phényluréthane de l'éther glycolique est donc bien identique à celui que fournit l'anhydride par dissolution dans les alcalis et il représente bien la phényluréthane de l'acide glycolique.

II. — Isocyanate de phényle et éther lactique.

Phényluréthane de l'acide lactique. — Cet acide fond à 142°. Chauffé en tube scellé à 150-160° avec de l'eau, pendant 5 heures, cet acide se dédouble en lactanilide et en acide carbonique, avec production simultanée d'un peu d'aniline et d'acide lactique. Ce dédoublement complet en acide lactique, aniline et acide carbonique a été observé par M. Travers dans l'action de la soude concentrée sur la phényluréthane en question. Je l'ai observé pareillement sur la phényluréthane de l'acide glycolique.

Outre le sel de soude déjà décrit, j'ai préparé les sels de baryum et d'argent de cet acide.

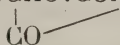
Le sel de baryum $(\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{AzO}^4)^2\text{Ba}$, obtenu par double décomposition, cristallise de l'eau bouillante en prismes microscopiques probablement hydratés, mais dont la dessiccation exacte est très difficile, car à 112° il retient encore de l'eau et à 120-130° il est manifestement décomposé.

Le sel d'argent $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{AzO}^4\text{Ag}$, obtenu par double décomposition, cristallise de l'eau bouillante en prismes microscopiques associés en tête de chardon.

Analyse du sel desséché à 112°. — Trouvé : Az, 4.28; Ag, 34.26 — calculé : Az, 4.43; Ag, 34.17.

Lactame dérivée de la phényluréthane de l'acide lactique

$\text{CH}_3.\text{CHO}.\text{COAz}.\text{C}^6\text{H}_5$ — Bien purifié, ce corps fond à 142°. Sa



formation au dépens de l'acide, par ébullition avec de l'eau, est une réaction limitée. Même à la température ordinaire, l'eau hydrate lentement la lactame avec formation de l'acide correspondant. Il en va de même inversement pour la déshydratation de l'acide. J'ai mis en contact avec 500 cc. d'eau distillée froide 2 gr. de la phényluréthane de l'acide lactique, finement pulvérisés. La majeure partie du produit, très peu soluble dans l'eau, s'est déposée sous la forme d'une poudre d'aspect amorphe. Puis au bout d'une dizaine de jours le flacon s'est tapissé de petits cristaux prismatiques, et après quelques semaines, la masse entière du dépôt avait subi la même transformation. Les cristaux, qui sont la lactame correspondante, pesaient en tout 1^{gr},65, représentant 1^{gr},805 d'acide.

On voit donc qu'ici la transformation a été presque totale, sans doute parce que l'anhydride formé, moins soluble, cristallise successivement et sort du champ de la réaction. De fait, une dissolution limpide d'acide renfermant 0,156 0/0 d'acide a abandonné, au bout de quelques jours, des cristaux d'anhydride.

L'identité de l'acide provenant de la saponification de la phényluréthane de l'acide lactique avec celui que l'on obtient en hydratant la lactame a été démontrée par la série des réactions exposées pour l'acide glycolique et la formule de constitution attribuée à cet acide a été soumise aux mêmes vérifications expérimentales.

III. — *Isocyanate de phényle et éther phénylglycolique.*

Je n'ai à ajouter ici que quelques renseignements sur les sels de la phényluréthane de l'acide phénylglycolique.

Le sel de sodium $C^{15}H^{12}AzO^4Na, 3H^2O$ est en fines aiguilles très solubles dans l'eau chaude, beaucoup moins solubles dans l'eau froide.

Analyse. — Trouvé pour le sel desséché à 112° : Na, 7.87 et 7.83 — calculé pour le sel anhydre : Na, 7.85. Trouvé pour le sel hydraté : perte à 112°, 15.54 — calculé pour le sel à $3H^2O$: eau, 15.56.

Le sel de baryum $(C^{15}H^{12}AzO^4)^2Ba, 3H^2O$, obtenu par double décomposition, est en fines aiguilles microscopiques formant une masse caséeuse.

Analyse. — Trouvé pour le sel desséché à 112° : Ba, 20.66 — calculé pour le sel anhydre : Ba, 20.23. Trouvé pour le sel hydraté : perte à 112°, 15.09 — calculé pour le sel à $3H^2O$: eau, 15.69.

Le sel d'argent $C^{15}H^{12}AzO^4Ag$ est un précipité caséux, formé par de fines aiguilles microscopiques. L'eau chaude le décompose partiellement et le dosage de l'argent n'a fourni que des résultats approchés (trouvé : 27.75 — calculé : 28.58).

(Faculté de médecine de Lille, laboratoire de chimie organique et physiologique.)

N° 74. — Sur quelques uréthanes phénoliques de la pipéridine; par M. BOUCHETAL de LA ROCHE.

MM. Cazeneuve et Moreau ont montré (*Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 80) que l'on pouvait obtenir des uréthanes phénoliques de la pipéridine en mélangeant simplement 2 molécules de celle-ci avec 1 molécule de carbonate de phényle.

Ils ont notamment obtenu ainsi les uréthanes phénylique, gaïacyle, α et β -naphtylique. Par la même méthode je suis arrivé à préparer d'autres uréthanes.

a) Uréthane orthochlorophénylique de la pipéridine.

Si à 2 molécules de pipéridine, on ajoute 1 molécule de carbonate d'ortho-chlorophényle, le mélange s'échauffe. On achève la réaction en laissant quelque temps au bain-marie bouillant. Par refroidissement l'uréthane cristallise. On lave à la soude et l'on fait recristalliser à deux reprises dans l'alcool à 93°. On obtient ainsi des octaèdres incolores, fusibles à 119°, bouillant à 148-149° sous 273 mm.

Cet uréthane $CO \begin{matrix} \text{AzC}^5\text{H}^{10} \\ \text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{Cl} \\ 1 \qquad \qquad 2 \end{matrix}$ a donné à l'analyse : Az trouvé, 5.92; calculé, 5.85.

Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 93°; 18 0/0 à 19°.

b) Uréthane parachlorophénylique de la pipéridine.

Si 1 molécule de carbonate de parachlorophényle est mélangée à 2 molécules de pipéridine, la masse s'échauffe et on obtient un liquide huileux, jaune qui ne cristallise pas par refroidissement, mais se prend en masse au contact d'une solution de soude. Les cristaux sont lavés à l'eau distillée et mis à cristalliser deux fois dans l'alcool à 93°.

On obtient ainsi un corps fusible à 65°, bouillant à 218-219°

sous 23 mm. et aux environs de 284-285° sous la pression atmosphérique, mais en se décomposant rapidement.

L'uréthane $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzC}^3\text{H}^{10} \\ \text{OC}^6\text{H}^4\text{Cl} \end{smallmatrix}$ _{1 4} a donné à l'analyse : Az trouvé, 6.25; calculé, 5.85.

Ce corps est soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool à 93°, 51 0/0 à 19°, soluble en outre dans l'éther, le sulfure de carbone, l'acétone, le chloroforme.

c) *Uréthane pentachlorophénylique de la pipéridine.*

Si 27^{gr},7 de carbonate de pentachlorophényle sont mélangés à 8 gr. de pipéridine, la température du mélange s'élève jusqu'à 110°. Par refroidissement, il y a prise en masse. Les cristaux lavés à la soude, à l'eau sont repris deux fois par le benzène bouillant. On obtient ainsi de petits cristaux blancs, brillants, fusibles à 123°, bouillant à 259° sous 11 mm.

L'uréthane $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzC}^3\text{H}^{10} \\ \text{OC}^6\text{Cl}^5 \end{smallmatrix}$ a donné à l'analyse : Az trouvé, 3.57; calculé, 3.71.

Il est peu soluble dans l'alcool à 93°, 0,47 0/0 à 18°, peu soluble aussi dans l'alcool bouillant, mais assez soluble dans le benzène.

d) *Uréthane orthocrésylique de la pipéridine.*

La préparation de ce corps est identique à celle des uréthanes déjà décrits, on fait agir 2 molécules de pipéridine sur 1 molécule de carbonate d'orthocrésyle : par refroidissement du mélange, on obtient un liquide jaune qui est lavé à la soude et à l'eau distillée. puis séché au bain-marie. Ce liquide abandonné à lui-même, pendant une quinzaine de jours, a cristallisé en prismes blancs excessivement solubles dans les dissolvants organiques, alcool, éthers, benzène, et restant en sursaturation avec une facilité remarquable, je n'ai pu le purifier que par distillation dans le vide.

Il fond à 32°, bout à 193° sous 17 mm. et à 310° sous la pression atmosphérique, mais en se décomposant rapidement.

Cet uréthane $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzC}^3\text{H}^{10} \\ \text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}^3 \end{smallmatrix}$ _{1 2} a donné à l'analyse : Az trouvé, 6.58; calculé, 6.38.

e) *Uréthane métacrésylique de la pipéridine.*

Si 27^{gr},7 de carbonate de métacrésyle sont mélangés à 17 gr. de pipéridine, il en résulte un liquide jaune visqueux qui cristallise au bout d'un certain temps, les cristaux lavés à la soude, puis à

l'eau sont mis à cristalliser dans l'alcool à 93°. Cet uréthane fond à 64°, bout à 195° sous 10^{mm}, 7, il est soluble dans l'alcool à 93°, 19 0/0 à 20° soluble dans le chloroforme, l'éther, l'acétone.

On a pour la formule $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzC}^5\text{H}^{10} \\ \text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$: Az trouvé, 6.29; calculé, 6.39.

f) Uréthane paracrésylique de la pipéridine.

Si 2 molécules de pipéridine sont mélangées à 1 molécule de carbonate de paracrésyle, le mélange qui s'est échauffé cristallise par refroidissement. Après lavage à la soude et à l'eau, on obtient des aiguilles blanches, fusibles à 85°, bouillant à 201° sous 15 mm. et à 320° sous la pression atmosphérique, mais en se décomposant légèrement.

Ce corps est soluble dans l'alcool à 93°; 5,15 0/0 à 16° pour $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzC}^5\text{H}^{10} \\ \text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$: Az trouvé, 6.40; calculé, 6.39.

g) Uréthane eugénolique de la pipéridine.

Si 17^{gr},7 de carbonate d'eugényle sont ajoutés à 8 gr. de pipéridine; on obtient un liquide rosé qui se prend rapidement en masse cristalline. Les cristaux lavés à la soude, puis à l'eau sont repris par l'alcool à 93° dans lequel on les fait cristalliser à deux reprises. On obtient ainsi des lamelles blanches, fusibles à 93°, 5-94°, bouillant à 239° sous 18 mm.

Cet uréthane $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzC}^5\text{H}^{10} \\ \text{O}-\text{C}^6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$ donne à l'analyse : Az trouvé, 5.07; calculé, 5.09.

h) Uréthane du thymol.

Cet uréthane a été obtenu en mélangeant 1 molécule de carbonate de thymyle à 2 molécules de pipéridine. Il se fait un liquide visqueux qui a été lavé à la soude, à l'eau, puis fractionné dans le vide en recueillant ce qui passe entre 204-206°.

J'ai obtenu ainsi un liquide jaune que je n'ai pu faire cristalliser jusqu'à présent.

L'analyse donne pour la formule $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzC}^5\text{H}^{10} \\ \text{OC}^6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$: Az trouvé, 5; calculé, 5.41.

(Travail fait au laboratoire de M. Cazeneuve.)

N° 75. — Sur le bleuissement de certains champignons du genre « *Boletus* »; par M. Gabriel BERTRAND.

Quand on casse ou qu'on froisse certains champignons appartenant au genre *Boletus*, on voit la chair mise à nu ou la partie lésée prendre rapidement une coloration d'un beau bleu. Cette coloration est très fugace et disparaît après quelques minutes. En France, on désigne communément ces champignons sous le nom de faux cèpes ou de faux bolets et, sans doute à cause de leur changement de couleur, on les considère comme vénéneux.

Plusieurs savants ont cherché, mais sans y parvenir d'une manière définitive, à donner l'explication de ce curieux phénomène.

Schönbein, en particulier, dans une lettre écrite à Faraday et publiée dans le *Philosophical Magazine*, en 1856 (1), a indiqué qu'on peut extraire de *Boletus luridus* Schœff, un principe résineux incolore, facilement soluble dans l'alcool et présentant avec la résine de gayac la plus étroite analogie : tous les réactifs qui bleussent la solution alcoolique de résine de gayac agissent, en effet, de la même manière, sur la solution alcoolique de *Boletus luridus*. Comme d'autre part, cette dernière solution se conserve à l'air sans se colorer, il faut bien admettre, toujours d'après Schönbein, qu'il y a dans le champignon une substance particulière capable de transformer l'oxygène de l'air en ozone. En fait, le jus de divers champignons colore en bleu la solution alcoolique de *Boletus luridus*.

J'ai montré, par une série d'expériences publiées en collaboration avec M. Bourquelot (2), que les faits intéressants observés par Schönbein sont exacts, bien plus, que la laccase, extraite par moi de l'arbre à laque, existe aussi dans beaucoup de champignons et que c'est notamment à son intervention qu'il faut rapporter le bleuissement des bolets.

Après ces observations, il semblait qu'il n'y eût plus, pour connaître à fond le phénomène, qu'à savoir quel est le corps sur lequel se porte l'action de la laccase. On va voir dans la suite de ce travail que le bleuissement des bolets est en réalité un phénomène beaucoup plus complexe.

Quand on fait macérer dans l'alcool des fragments d'un bolet bleuisant quelconque, *Boletus cyanescens* Bull., *B. luridus* Schxff., *B. Satanas* Lenz, *B. pachypus* Fr., *B. lupinus* Fr., etc., soit à froid, soit mieux encore à la température de l'ébullition, on

(1) 4^e série, t. 11, p. 137.

(2) *Comptes rendus de la Soc. de biol.*, 10^e année, t. 2, p. 579 et 582; 1895.

obtient un liquide jaune. Celui-ci renferme le chromogène, puisqu'il bleuit à l'air par addition de laccase, mais on n'est pas certain que les substances organiques ou minérales qu'il contient en même temps ne jouent pas aussi un rôle dans l'apparition de la couleur bleue. Il fallait donc séparer le corps chromogène. Or l'expérience, plusieurs fois tentée, n'avait pas encore réussi.

Phipson, qui s'est occupé aussi du bleuissement des bolets a bien prétendu que ces champignons renferment un principe incolore, analogue et peut-être même identique à l'aniline (1), mais Ludwig, et avec lui Gonnermann (2), ont prouvé que cette assertion était erronée. Pour eux, le chromogène des bolets bleuissants est un corps spécial, de nature azotée. Ils n'ont pas pu l'obtenir à l'état pur, mais ils ont reconnu qu'il ne présente ni les réactions de l'aniline, ni, comme le croyait Rabenhorst (3), celles d'un composé de l'acide cyanhydrique.

Après une série d'essais, que la pénurie de champignons pendant plusieurs années a rendue fort longue, j'ai été assez heureux pour extraire enfin le chromogène des bolets bleuissants sous la forme cristallisée.

Je dirai tout de suite que ce chromogène, auquel je donne le nom de *Bolétol*, est, non pas incolore, mais d'un rouge orangé vif, comme l'alizarine. En solution concentrée, il présente la même couleur, mais, si on dilue beaucoup, la solution devient peu à peu jaune d'or, puis jaune pur. C'est sous cette dernière couleur que le bolétol apparaît toujours dans les bolets qui en contiennent.

Aussi est-il curieux que les divers auteurs ayant étudié les bolets bleuissants aient cru prétendre que la chair de ces champignons était d'abord blanche.

Quand on casse un de ces champignons et qu'on observe le changement de couleur immédiatement, on voit avec la plus grande netteté le tissu passer du jaune au vert avant de devenir bleu. Un peu plus tard, la couleur bleue disparaît et, seulement alors, le tissu devient blanc ou grisâtre.

Le bolétol n'existe chez les champignons qu'en très petite quantité : 5 à 10 grammes au plus par 100 kilogr. ; encore, cette petite quantité diminue-t-elle assez vite après la cueillette. Pour préparer le bolétol, je m'arrangeai donc de manière à revenir de mes excursions au laboratoire avant la fin de la journée. Les champi-

(1) *Comptes rendus*, 1860, t. 51, p. 107; *Journ. Soc. sc. méd. Brux.*, 1860; *Chem. News*, 1872, t. 25, p. 301.

(2) *Arch. d. Pharm.*, 2^e série, t. 149, p. 107-117; 1872.

(3) Cité par Ludwig.

gnons étaient alors coupés en petits morceaux et ceux-ci jetés au fur et à mesure dans de l'alcool bouillant. Après un quart d'heure de chauffage, les réactions diastasiques étant arrêtées, je pouvais éteindre le feu et remettre la suite des opérations au lendemain.

La préparation du bolétol est un peu délicate. Elle repose sur quelques propriétés physiques assez particulières et voici comment on peut l'exécuter.

Les champignons, aussi frais que possible, sont divisés et mis à bouillir avec de l'alcool comme il a été dit plus haut (1). On prend cinq parties d'alcool à 95 0/0 pour une de champignons. L'ébullition est maintenue une 1/2 heure pour détruire les oxydases et dissoudre complètement le bolétol. Sans refroidir, on passe à travers une toile métallique fine; on presse les morceaux de champignons et les liquides réunis sont précipités par l'acétate neutre de plomb. Après refroidissement, on complète la précipitation par quelques centimètres cubes d'acétate basique. Le précipité plombique, jaune, est recueilli, lavé, puis délayé dans une petite quantité d'eau froide, renfermant 10 0/0 d'acide chlorhydrique. Une partie du bolétol passe en dissolution avec d'autres corps organiques. Après filtration à la trompe, on peut l'extraire du liquide par agitation avec de l'éther. Dans les conditions où nous sommes placés le bolétol est très soluble dans l'éther, mais comme l'eau le retient énergiquement, il faut faire plusieurs extractions. Chaque fois, l'éther décanté est filtré, puis distillé. Il reste un sirop rouge sang, qu'on abandonne dans une capsule à l'évaporation complète.

Le résidu, repris par l'eau froide, cède généralement à celle-ci tout son bolétol, tandis qu'il reste une certaine quantité de cristaux peu colorés et difficilement solubles, qu'on sépare par le filtre. La solution aqueuse de bolétol est de nouveau concentrée dans le vide, à consistance de sirop. Quelquefois, en quelques jours, le bolétol cristallise. Sinon, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique et, en 24 heures, le sirop se transforme en une bouillie grenue. On essore et on recristallise dans l'eau, par évaporation à sec. Quelques impuretés se séparent dans les zones extérieures

(1) Le bolétol n'existe pas seulement chez les Bolets énumérés plus haut. On le trouve aussi chez d'autres espèces, par exemple : *Boletus subtomentosus* L., *B. chrysenteron* Bull., etc., dont la chair, d'un jaune pâle, peut être exposée à l'air sans devenir bleue. Ces champignons, très pauvres ou exempts de laccase, sont presque aussi bons pour l'extraction du bolétol.

Le latex de *Lactarius deliciosus* L. se comporte à l'air comme le suc des Bolets bleuissant, mais je n'ai pu en traiter une quantité suffisante pour m'assurer qu'il renferme vraiment du bolétol.

qu'on met à part; on recueille la portion centrale, d'une couleur rouge vif, et on la purifie par de nouvelles cristallisations.

Cette méthode ne donne qu'une partie du bolétole. Pour obtenir le reste, il faut traiter le précipité plombique par l'éther. On dissout ainsi une assez forte proportion de matières grasses, qui retenaient le corps cherché en dissolution. Quand l'éther a été chassé par distillation, on épuise le résidu gras par l'eau chaude : le bolétole se dissout alors, dans un grand état de pureté. On filtre après refroidissement sur un filtre mouillé; on concentre dans le vide la solution aqueuse et on en retire le bolétole par agitation avec de l'éther.

Le produit obtenu dans cette dernière partie de la préparation est de beaucoup le plus facile à obtenir pur, à cause de l'action dissolvante presque spécifique des matières grasses. Aussi doit-on chercher à retenir, du moins momentanément, la plus grande quantité possible de bolétole à l'état de dissolution dans la graisse de champignons. On emploie donc assez d'alcool pour que le titre final du liquide d'extraction reste suffisamment élevé et on traite ce liquide quand il est encore chaud : le précipité entraîne alors la quantité maximale de matières grasses.

Le bolétole cristallise en fines aiguilles. A cet état, il est peu soluble dans l'eau froide, relativement peu soluble aussi dans l'éther et même l'alcool froids. Si on chauffe à l'ébullition, il se dissout au contraire en grande quantité dans tous ces liquides, mais, comme la dioxyacétone (1), il reste entièrement dissous lorsqu'on refroidit; il faut évaporer de nouveau à sec pour qu'il recrystallise. Cette particularité laisse supposer que le bolétole existe aussi sous deux états d'agrégation moléculaire différents, dont le plus simple est seul très soluble. Les impuretés qui accompagnent le bolétole et qui sont relativement abondantes quand les champignons sont traités trop tard après la récolte, retardent beaucoup l'agrégation des particules qui conduit à la forme cristalline. C'est à combattre leur effet que l'addition — empirique — d'un peu d'acide chlorhydrique au sirop de bolétole brut est destinée.

Le bolétole ne se dissout ni dans le chloroforme, ni dans l'éther de pétrole, le benzène ou le sulfure de carbone. En solution dans l'eau, il absorbe les radiations lumineuses les plus réfrangibles, jusqu'à celles qui correspondent au vert; mais il ne donne pas de bande d'absorption dans le reste du spectre.

(1) G. BERTRAND, Sur quelques propriétés de la dioxyacétone en relation avec l'état d'agrégation moléculaire (*C. R.*, 1899, t. 129, p. 341).

Je ne m'étendrai dans ce mémoire ni sur la composition, ni sur les propriétés chimiques du bolétole; j'ai obtenu trop peu de matière cette année pour avoir la certitude nécessaire à cet égard. Pour le moment, il nous suffit d'ailleurs de savoir que ce corps, qui n'est pas azoté, présente tous les caractères d'un acide-phénol (1).

Ce qui frappe, tout d'abord, quand on traite une solution de bolétole dans l'eau distillée par la laccase, extraite de l'arbre à laque ou de divers champignons, c'est l'irrégularité et même la difficulté avec laquelle on obtient une coloration bleue. Mais bientôt, en variant les expériences et en notant les résultats avec soin, voici ce qu'on observe :

Quand on se sert d'une solution de laccase peu active, préparée par macération dans la glycérine, d'espèces médiocres de champignons, ou, ce qui est la même chose, [d'une solution glycinée un peu ancienne, on est obligé d'ajouter une quantité notable de solution de laccase. Alors, la coloration du bolétole devient toujours d'un beau bleu.

Si au contraire, on emploie une solution de laccase très active, tirée de l'arbre à laque ou, récemment, d'une bonne espèce de Russule, il suffit d'une trace de liquide fermentaire pour faire virer la couleur du bolétole, mais alors la teinte obtenue n'est jamais d'un bleu franc : elle est verte, quelquefois même gris sale ou rougeâtre.

On est ainsi conduit à supposer qu'une substance particulière accompagnant le bolétole (expériences anciennes) et la laccase (expériences nouvelles), intervient aussi dans la production du phénomène et, tout naturellement, il vient à l'esprit que cette substance pourrait bien être le manganèse.

L'expérience prouve que la première partie de la déduction est exacte, mais que la substance nouvelle est, non pas du manganèse, mais un métal à peu près quelconque, alcalino-terreux, magnésien ou même alcalin.

Il suit de là que pour obtenir à coup sûr une belle coloration bleue, il faut prendre une solution aqueuse d'un bolétole, celui de potassium, par exemple. On peut encore arriver au même but, si on a pris du bolétole, en ajoutant au mélange en réaction une trace de l'un des sels appartenant aux métaux énumérés ci-dessus.

A cause de la petite quantité de bolétole qui est nécessaire, la

(1) Ce qu'on pouvait en partie prévoir, d'après les relations qui existent entre la constitution des corps organiques et leur oxydabilité sous l'influence de la laccase (G. BERTRAND, *Bull. Soc. chim*, 3^e série, t. 45, p. 791; 1896).

réaction est extrêmement sensible; elle décèle très bien les moindres souillures des vases de verres dans lesquels on l'exécute ou la présence des sels dans l'eau qu'on emploie.

La production de diverses couleurs trouve son explication dans ce fait que le composé quinonique dérivé du bolétol est lui-même de couleur rougeâtre, tandis que ses combinaisons métalliques sont bleues. En acidifiant le liquide bleu, on met en liberté la bolétoquinone et la couleur vire immédiatement au rougeâtre.

D'après ces observations et mes recherches antérieures (1) le bleuissement des bolets exige donc le concours de six facteurs différents : l'oxygène et le bolétol; la laccase; le manganèse, que la substance précédente porte généralement avec elle; l'eau, qui agit à la fois comme dissolvant et comme agent nécessaire d'hydrolyse; enfin, un métal alcalin, magnésien ou alcalino-terreux.

C'est un exemple remarquable de la complication qui peuvent quelquefois présenter les réactions diastasiques et, d'une manière plus générale, les phénomènes biochimiques.

N° 76. — Sur les hydrogénases du sang et les propriétés catalytiques de la fibrine; par M. M.-Emm. POZZI-ESCOT.

J'ai montré récemment que les diastases réductrices sont pourvues de propriétés catalytiques très puissantes; au cours de mes recherches sur les hydrogénases, j'ai étudié les propriétés de divers tissus vivants à ce point de vue et j'ai été frappé des propriétés catalytiques de la fibrine du sang.

J'ai étudié cette propriété sur la fibrine elle-même; fraîchement préparée, la fibrine décompose l'eau oxygénée, mais elle perd cette propriété avec le temps, ou bien immédiatement quand on la chauffe au-delà de 70°; certains sels, ceux des métaux lourds, les nitrates et les nitrites à forte dose agissent comme des paralysants énergiques.

Cette singulière propriété de la fibrine a été jusqu'ici caractérisée par l'expression vague d'*action catalytique*; les actions catalytiques ont eu leur temps comme phénomène mystérieux et dans la plupart des cas on a pu rattacher ces actions à des actions chimiques nettement caractérisées; cependant aucune explication satisfaisante n'est intervenue en ce qui concerne la fibrine.

Si l'on considère cependant l'origine de cette substance et les propriétés qu'ont les diastases de se fixer avec une grande énergie sur certaines substances inertes, on reconnaîtra qu'il était naturel

(1) Sur le pouvoir oxydant des sels manganoux et sur la constitution chimique de la laccase (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 17, p. 753; 1897).

de songer que la fibrine ne doit son pouvoir catalysant qu'à la présence de l'ion d'hydrogène labil d'une hydrogénase.

J'ai reconnu en employant l'élégante méthode de M. J. de Rey-Pailhade, que les hydrogénases existent dans le sang (1) où leur rôle de réducteur est certainement très important. L'expérience peut être faite comme suit : on prend 100 gr. de sang, on le broie rapidement avec de l'alcool faible thymolysé et du soufre en poudre, on constate très rapidement une production d'hydrogène sulfuré.

J'ai préparé de la fibrine en partant du sang de bœuf et en n'utilisant pour cette préparation que le lavage à l'eau, terminant par un lavage rapide à l'eau thymolisée; la fibrine ainsi obtenue, rapidement séchée entre des doubles de papier filtré flambés a été traitée par l'éther, puis mise à digérer dans de la glycérine thymolisée ou dans de l'alcool thymolisé.

Après une digestion de 48 heures à la température du laboratoire, j'ai filtré de façon à obtenir, d'une part la fibrine insoluble, et d'autre part, soit la glycérine, soit l'alcool exempt de fibrine.

J'avais au préalable déterminé le pouvoir actif de la fibrine vis-à-vis de l'eau oxygénée; ce procédé est simple: on prend un poids connu de fibrine sèche qu'on met au contact d'un excès d'eau oxygénée, et au bout d'un temps convenu on mesure le volume dégagé. J'ai refait le même essai avec la fibrine traitée par digestion, après l'avoir rapidement lavée à l'eau thymolisée, et j'ai constaté dans ce cas une diminution notable du pouvoir catalytique exprimé en cm^3 d'oxygène pour un poids donné de fibrine.

J'ai constaté ensuite expérimentalement que la solution où avait digéré la fibrine manifestait nettement les propriétés que j'ai établies comme caractéristiques des hydrogénases.

Il me semble donc absolument légitime de conclure que la fibrine ne doit son action sur l'eau oxygénée qu'aux diastases hydrogénantes qu'elle retient par suite d'une affinité particulière et très considérable. L'importance de cette conclusion ne saurait échapper.

(Laboratoire de chimie, aux laboratoires de recherches scientifiques et industrielles de M. Georges Jacquemin, à Malzéville.)

N° 77. — Sur une importante cause d'erreur dans la recherche des diastases; par M. M.-Emm. POZZI-ESCOT.

La coloration bleue que prend l'émulsion blanche de teinture alcoolique de résine de gayac avec l'eau, en présence de certains

(1) Je ne sais pas pourquoi M. J. de Rey-Pailhade n'a pu caractériser les hydrogénases que dans une portion particulière du sang d'un animal récemment sacrifié; je crois m'être mis à l'abri de toute autre intervention.

organes animaux ou végétaux, avait été signalée par Schoenbein et M. Gabriel Bertrand dans ses recherches sur les oxydases a montré qu'on avait là un réactif très sensible des actions oxydasiques, pouvant être appliqué à la recherche des autres diastases à la condition d'ajouter à l'émulsion quelques gouttes d'eau oxygénée. C'est là un procédé de recherche qualitative devenu absolument classique.

Ce procédé est cependant propre à induire dans de graves erreurs, car il est absolument incompatible avec l'existence de toute une classe de diastases, très abondamment répandues et qui se rencontrent souvent dans les précipités ou mélanges diastasiques.

Dans ses recherches sur les *catalases* (1), M. Oscar Lœw a montré que cette diastase, quoique décomposant très énergiquement l'eau oxygénée, n'exerçait aucune action oxydante sur l'acide gaïaconique ; il en a déduit, que dans la transformation de l'acide gaïaconique en gaïacozonide, intervenait autre chose qu'une simple action oxydante : « ce n'est pas, dit-il, l'oxygène naissant qui conduit à l'action oxydante, mais le peroxyde d'hydrogène non encore décomposé lui-même, qui entre en combinaison grâce à la présence de la diastase » ; ce que j'ai démontré.

On sait en effet, d'une part, que les oxydases provoquent directement la transformation de l'acide gaïaconique en gaïacozonide, et ces diastases n'agissent pas comme le ferait de l'eau oxygénée ; on ne peut, dans ce cas, attribuer la formation du gaïacozonide bleu au fait de l'intervention d'eau oxygénée ; d'autre part, il est possible de transformer l'acide gaïaconique en gaïacozonide bleu par une action oxydante directe : l'iode, le ferri cyanure de potassium, les persulfates, l'ozone, provoquent directement l'oxydation.

La diastase de l'*Aspergillus oryzae*, ne donne pas la coloration bleue avec la teinture de résine de gaïac et l'eau oxygénée, quoiqu'il y ait décomposition très évidente de celle-ci. L'*Aspergillus oryzae* est un mélange complexe de diverses diastases, parmi lesquelles j'ai recherché et caractérisé les *hydrogénases*. De même, si on essaye le filtrat d'une culture de *Penicillium glaucum* faite dans certaines conditions, il ne donne généralement pas de coloration avec la teinture de résine de gaïac et l'eau oxygénée, quoiqu'il décompose vivement celle-ci. Il en est de même du liquide de culture de diverses bactéries.

J'ai montré récemment dans mes diverses publications sur les *Hydrogénases* que ce groupe de diastases est identique avec la

(1) Oscar Lœw, U. S. Department of agriculture, rapport n° 63, 1901, p 11.
— Pozzi-Escot, Sur une nouvelle diastase (*Revue gén. de Ch.*, 1902).

catalase de M. Oscar Lœw et ne donne pas la réaction bleue du gaïac en présence d'eau oxygénée, quoique celle-ci soit décomposée avec une très grande énergie. On a soulevé quelques objections au sujet de la propriété catalytique que j'ai été conduit à attribuer aux hydrogénases : il est manifeste qu'en l'état ac, une explication exacte fait défaut, le fait expérimental est certain ; je ne connais pas d'action diastasique qui soit plus frappante. On jugera de l'intensité et de l'activité du phénomène par l'expérience suivante : 10 cm³ d'une solution d'*hydrogénase* préparée par l'un des procédés que j'ai fait connaître — extraction au sucre en particulier — a dégagé dans une expérience, au contact d'un excès d'eau oxygénée, 375 cm³ d'oxygène en 13 minutes. L'explication de la propriété catalytique est intimement liée, pour moi, à la présence de l'hydrogène labil dans la molécule de l'hydrogénase ; c'est à cet hydrogène labil que j'attribue les principales propriétés des hydrogénases.

J'ai cherché à expliquer pourquoi les hydrogénases n'agissent pas, en présence d'eau oxygénée, sur l'acide gaïaconique : les expériences suivantes me paraissent donner une solution expérimentale à la question.

Je prépare une solution de diastase hydrogénante, en opérant comme suit : on traite 500 gr. de levure basse de brasserie par 400 cm³ d'alcool à 50° à froid, pendant 48 heures avec une petite quantité de noir animal, préalablement lavé avec grand soin et absolument neutre, et environ 1 gr. de thymol ; j'ai reconnu que cette modification au procédé primitif présentait de nombreux avantages. La solution obtenue après digestion de 48 heures, pendant lesquelles on a soin d'agiter fréquemment si l'on veut obtenir une solution très active, puis filtrée plusieurs fois sur du papier filtre épais, peut être utilisée telle qu'elle, comme je l'ai précédemment montré dans de précédentes communications ; c'est un liquide jaune clair. Mais l'on peut si l'on veut précipiter la diastase par l'une des méthodes classiques et en particulier par un mélange d'alcool et d'éther. Le précipité obtenu est reçu sur un filtre, lavé à l'alcool et dissous soit dans de l'eau glycinée et thymolisée, soit dans de l'alcool faible.

Ce procédé est celui que j'ai employé au début de mes recherches il donne des solutions de bonne conservation, et une solution ainsi faite peut se conserver environ 2 semaines. Je préfère cependant l'extraction au sucre ou directement au thymol et à la glycérine.

Cette solution de diastase hydrogénante m'a servi pour les ex-

périences suivantes, qui établissent nettement, d'une part le rôle joué par les hydrogénases en présence du gaïacozonide et d'autre part que l'importance de ce rôle est de nature à mettre en doute un certain nombre de faits admis, dans le domaine des actions diastasiques.

1° Si on met quelques centimètres cubes de solution d'hydrogénase en présence de l'émulsion blanche de teinture de résine de gaïac, d'eau et d'eau oxygénée, on constate qu'il n'y a pas production de gaïacozonide, quoiqu'il y ait décomposition de l'eau oxygénée; mais l'oxygène provenant de la décomposition de celle-ci ne se fixe pas sur l'acide gaïconique pour donner le gaïacozonide; où s'il s'y fixe, et si celui-ci se forme, ce n'est jamais que d'une façon transitoire et passagère et il est aussitôt détruit que formé.

2° Je prépare une solution de diastase oxydante, par l'un des procédés connus; puis à l'aide de la solution d'oxydase ainsi obtenue, je provoque la formation de gaïacozonide, par oxydation oxydasique directe. Quand la teinte bleue est devenue assez intense, j'introduis goutte à goutte dans le mélange la solution d'hydrogénase précédemment décrite. Dans ces conditions, on constate qu'il arrive un moment où il y a décoloration du gaïacozonide; une vigoureuse agitation du liquide à l'air le ramène le plus souvent au bleu, ce à quoi on parvient du reste sûrement par une nouvelle addition du liquide oxydant. Il y a donc eu réduction.

3° Je prépare en partant du malt une solution d'amylase, en opérant comme suit: 20 gr. de malt sont broyés, puis malaxés avec 200 cc. d'eau froide; on obtient un broyage bien intime en opérant au mortier et en s'aidant d'une légère addition de sable; on laisse en contact une dizaine de minutes, et on filtre avec du papier filtre épais. On a ainsi immédiatement une solution limpide et très active d'amylase.

Ce liquide actif agit énergiquement sur l'émulsion de résine de gaïac additionnée d'une petite quantité d'eau oxygénée.

On en prélève 10 cc. qu'on additionne de 5 cc. de solution d'hydrogénase et on introduit le mélange ainsi constitué dans, une émulsion de teinture de résine de gaïac additionnée d'eau oxygénée: il y a décomposition immédiate de l'eau oxygénée, mais sans formation de gaïacozonide.

Si on reprend cette expérience avec une solution d'hydrogénase préalablement portée à 65-70°, il y a formation de gaïacozonide.

4° On prend 500 gr. de levure de bière qu'on dilue dans 200 cc. d'eau additionnée de 10 gr. de saccharose, on agite et on laisse reposer pendant 1 heure; puis on additionne le tout de 50 gr.

d'eau alcoolisée et fortement thymolisée, on agite, on sépare la levure et on la sèche rapidement. Ce traitement enrichit la levure en sucrase. On introduit alors la levure dans une fiole d'Erlenmeyer où on la saupoudre avec 200 gr. de saccharose en poudre, on agite de façon à obtenir un premier contact du sucre et de la levure; dès que celui-ci a eu lieu, la masse se liquéfie, l'agitation devient plus facile, il y a élévation de température. Aussi est-il bon de plonger la fiole dans de l'eau froide.

La plasmolyse terminée, on filtre rapidement la bouillie ainsi obtenue en s'aidant au besoin d'une faible addition d'eau. Le liquide ainsi obtenu est excessivement riche en diastases; il renferme en particulier en abondance de la sucrase et de la zymase, et des hydrogénases. Malgré cela, il reste neutre en présence de l'émulsion de gaïac et l'eau oxygénée.

On peut arriver cependant à en extraire la portion active en utilisant un fait que j'ai fait connaître, relatif à la vitesse de dialyse des hydrogénases. Si on dialyse ce liquide il devient possible d'en séparer une solution de sucrase active sur le gaïac, les hydrogénases ayant une vitesse de diffusion inférieure à celle de cette diastase.

Les faits qui précèdent établissent que les hydrogénases sont incapables de donner du gaïacozonide en présence de l'acide gaïaconique et d'eau oxygénée, car elles le réduisent instantanément; et qu'en présence d'un mélange de diastases, la teinture de résine de gaïac ne pourra donner aucune indication si l'on se trouve en présence d'hydrogénases.

Ces deux faits ont une grande importance si on les rapproche de mes travaux antérieurs sur les hydrogénases et des observations de M. J. de Rey-Pailhade. Ils établissent nettement en effet, d'une part, qu'un certain nombre de travaux publiés sur les diastases et leur localisation dans des cellules spéciales perdent de leur valeur, si l'on considère que ces faits ont été établis à l'aide de réactifs colorés sur lesquels agissent les hydrogénases, et qu'on n'a pas tenu compte de cette action; et d'autre part que les *hydrogénases*, diastases essentiellement de réduction, sont excessivement abondantes dans la nature vivante.

(Laboratoire de chimie, aux laboratoires de recherches scientifiques et industrielles de M. Georges Jacquemin, à Malzéville.)

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 9 MAI 1902.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. GUERREAU (Henri), 36, rue des Martyrs ;

M. BOUZAT (ALBERT), préparateur au Collège de France, 7, rue Léopold-Robert.

Sont nommés membres non résidents :

M. CHAVASTELON, professeur-adjoint à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand ;

M. PERINO (Albert), chimiste diplômé de la Faculté des sciences de Bordeaux, 7, rue de l'Hôtel-Dieu, à Nice ;

M. SABANEEFF, professeur à l'Université de Moscou.

Est proposé pour être membre résident :

M. FRÉMONT (Jean), 39, avenue d'Antin, présenté par MM. CO-PAUX et KLING.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. LEMOULT, maître de conférences à la Faculté des sciences de Lille, présenté par MM. BERTHELOT et MOISSAN.

M. DIRAT (Jean), pharmacien de 1^{re} classe, 5, rue Saint-Etienne, à Toulouse, présenté par MM. SABATIER et ALOY ;

M. SALGUÈS, ingénieur des Arts et manufactures, 23, rue Saint-Etienne, à Toulouse, présenté par MM. SABATIER et SENDERENS ;

M. HOCHTETTER, ingénieur en chef des établissements Kuhlmann, rue des Canonniers, à Lille, présenté par MM. KOLB et BUISINE ;

M. SANSON, 87, rue Barthélemy-Delespaul, présenté par MM. WILLM et LEMOULT;

M. LAMBERT, préparateur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lille, présenté par MM. GÉRARD et LAMBLING.

MM. PIERRON et F. CÔTE ont déposé un pli cacheté à la date du 26 avril.

M. FOSSE a déposé un pli cacheté à la date du 9 mai 1902.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le 33^e fascicule du *Dictionnaire de chimie industrielle*, de MM. Villon et Guichard ;

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert ;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach ;

La *Revue médico-pharmaceutique*, de Pierre Apéry ;

Le *Catalogue Dunod* ;

Le *Répertoire général des industries tinctoriales*, de Jules Garçon (t. 1 et 3).

M. LÉGER présente un réfrigérant de Liebig modifié, en ce sens que dans le tube qui reçoit la vapeur se trouve un second tube fermé par un bout et traversé par le courant d'eau froide servant à alimenter l'appareil. La vapeur, qui arrive par un tube latéral, passe ainsi entre deux surfaces refroidies, ce qui amène une condensation parfaite, même pour la vapeur de liquides très volatils tels que l'acétone, l'éther. La distillation peut être menée rapidement et sans perte.

L'appareil, de longueur moitié moindre que le réfrigérant de Liebig, est facilement démontable. Il est construit par la maison Fontaine, 20, rue Monsieur-le-Prince.

M. ETARD développe les préliminaires d'une étude qu'il a entreprise sur les produits basiques de l'hydrolyse profonde du muscle.

M. BOUVEAULT présente une note de M. Tétrý intitulée : Condensations avec le zinc et l'iodacétate d'éthyle.

M. MOISSAN présente une étude sur la préparation et les propriétés du siliciure de lithium.

M. MOISSAN présente une note de M. Sterba sur un oxycarbure de cérium.

M. BERTRAND présente une note de M. Bodroux sur la préparation du phosphure d'hydrogène.

M. GRANGER indique un procédé pratique pour diviser l'aluminium en menus fragments. Il fond l'aluminium et le divise lorsque celui-ci est à l'état pâteux.

Société chimique de Paris. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 25 AVRIL 1902.

Présidence de M. P. SABATIER, président.

M. FABRE fait une communication sur l'unification des méthodes d'analyses industrielles. Il propose à la Société chimique de consulter les diverses sociétés : 1° sur le poids atomique à adopter ; 2° sur le procédé à employer dans chaque dosage industriel spécial.

Cette consultation faite en vue du prochain Congrès de chimie permettrait de déterminer rapidement le procédé à adopter en vue de l'unification des méthodes d'analyse.

La section de Toulouse décide qu'il y a lieu de prendre en considération la proposition de M. Fabre.

M. SURRE expose à la société ses recherches sur la possibilité de caractériser en quelques minutes certains alcaloïdes par des essais microchimiques aussi sûrement que par une bonne réaction chimique.

Le procédé consiste à faire agir sur une goutte de la solution alcaloïdique une goutte de réactif, à redissoudre le précipité dans quelques gouttes d'alcool absolu et à examiner immédiatement la préparation au microscope polarisant.

1° *Réactif de Mayer.* — La *strychnine* donne de fines aiguilles isolées ou en forme d'X ou Y, teintées de bleu en lumière polarisée et à l'extinction. — La *codéine* fournit des cristaux en forme de houppes, d'un blanc d'argent vif en lumière polarisée et à l'extinction.

2° *Réactif de Bouchardat.* — La *brucine* donne des cristaux en forme de plumeaux, verts, rouges, jaunes en lumière polarisée et

à l'extinction. — L'*atropine*, des cristaux courts trapus, isolés ou en forme d'accent circonflexe. L'*hyoscyamine* fournit une cristallisation identique.

3° *Réactif de Marmé*. — Avec la *morphine* les cristaux sont de longues aiguilles soyeuses; avec la *papavérine* des cristaux courts groupés autour d'un point; et avec la *spartéine* des cristaux en forme de feuilles de fougères, parallèles et implantés sur un axe commun.

M. J. ALOY présente des recherches sur un réactif de l'uranium et de l'eau oxygénée.

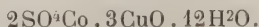
1° En traitant un sel quelconque d'urane par l'eau oxygénée et un excès de carbonate de potassium, on obtient une solution d'un beau rouge. Dans cette réaction il se produit d'abord de l'acide peruranique que le carbonate de potassium transforme en peruranate et oxyde uranique soluble dans l'excès de carbonate. L'on peut rendre la méthode très sensible en utilisant la propriété du peruranate d'être insoluble dans l'alcool.

2° Pour rechercher l'eau oxygénée dans une liqueur, l'on place quelques gouttes de cette liqueur dans un tube à essai puis l'on ajoute successivement une solution de nitrate d'uranium dans l'alcool et un peu de carbonate de potassium; le peruranate de potassium formé se rassemble au fond du tube sous la forme d'une huile rouge.

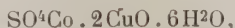
M. RABAUT décrit quelques éthers du thio-para-crésol en prenant comme point de départ le sulfocyanure de para-crésyle.

M. MAILHE (Al.) poursuivant ses recherches sur les déplacements réciproques des oxydes métalliques, a précisé l'action de l'hydrate tétracuvrique sur les solutions de quelques sulfates métalliques.

1° *Sulfate de cobalt*. — Dans des solutions de concentrations supérieures à une demi-molécule de sulfate au litre, on obtient très facilement, au bain-marie à 80°, une poudre verte formée de tables hexagonales constituant le sel basique



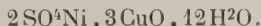
Dans des solution de concentration inférieure à 1/4 de molécule, on obtient très difficilement au bain-marie, après plusieurs heures de contact, une poudre vert-foncé constituée par un sel basique mixte



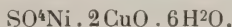
composé qui se produit encore dans des solutions à 1/10° de molé-

cule. Dans des solutions intermédiaires, c'est un mélange des deux corps qui se forme.

2° *Sulfate de nickel*. — Les solutions de ce sulfate de concentration supérieure à $1/2$ molécule au litre, donnent une poudre verte cristallisée en lamelles hexagonales isomorphes de celles obtenues avec le sulfate de cobalt, répondant à la formule



Dans des solutions contenant de $1/4$ à $1/10^e$ de molécule de sulfate, on a beaucoup plus facilement que dans le cas du cobalt, le composé isomorphe de ce dernier sel



Entre les deux limites $1/2$ et $1/4$ de molécule, les deux sels basiques se produisent à la fois. — L'action est donc complètement parallèle à celle du sulfate de cobalt.

3° *Sulfates d'alumine et de chrome*. — L'hydrate tétracuvrique opposé à des solutions de sulfate d'alumine ou de sulfate de chrome, en déplace totalement de l'hydrate d'alumine et de l'hydrate de chrome, et passe en dissolution.

MM. P. SABATIER et SENDERENS ont appliqué leur méthode générale d'hydrogénation à la transformation des dérivés nitrés en dérivés aminés, particulièrement à la transformation du nitrobenzène et composés analogues en aniline et alcalis semblables.

La transformation est réalisée facilement à 23° par l'hydrogène gazeux en présence du nickel réduit. Une élévation plus grande de la température permet d'atteindre, dans une certaine mesure, l'ammoniaque ou le benzène ou le cyclohexane.

Avec le cuivre réduit la réaction est effectuée commodément entre 300° et 400° sans aucune formation d'ammoniaque. L'hydrogène peut être remplacé par le gaz à l'eau. A la place de cuivre, on peut employer l'amiante cuivrée.

La méthode ainsi modifiée est très économique et fournit un nouveau procédé industriel de production de l'aniline par voie sèche. Dans des essais semi-industriels, produisant en quelques heures plus d'un litre d'aniline, le rendement a été sensiblement théorique l'aniline obtenue ne contenant pas de traces dosables de nitrobenzène.

M. J. DE REY-PAILHADE proteste contre les critiques que M. Pozzi-Escot a faites sur un de ses travaux relatifs au philothion.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 78. — Recherches sur le thallium (I). Dosage du thallium à l'état thalleux ; par M. V. THOMAS.

Au cours des recherches que j'ai entreprises depuis près de deux ans sur les sels thalleux, j'ai eu l'occasion de m'occuper à maintes reprises du dosage du thallium à l'état thalleux. La méthode de dosage que j'ai utilisée constamment consiste à transformer les sels de protoxyde en sels de sesquioxyde. Elle offre sur les méthodes proposées jusqu'à présent l'avantage d'une extrême simplicité et d'une exactitude beaucoup plus grande.

L'agent oxydant employé est le bromure d'or, ou plus exactement l'acide bromo-aurique. Par réduction, le bromure d'or perd 3 atomes de brome et donne un dépôt d'or métallique qu'on peut peser, si bien que, lorsque la réduction est terminée, 2 atomes d'or correspondent à 3 atomes de thallium, d'après la réaction :



Il s'ensuit qu'en admettant pour l'or, le poids atomique 197 et pour le thallium le poids atomique 204, on aura immédiatement la quantité de thallium (thalleux) existant dans une combinaison en multipliant le poids de l'or réduit par

$$\frac{3 \times 204}{2 \times 197} = 1,5533.$$

Le sel de thallium dont je me suis servi pour contrôler cette méthode est le protochlorure. Afin de l'avoir dans un état de pureté satisfaisant, le produit commercial était lavé à l'eau froide à plusieurs reprises, puis transformé en trichlorure et finalement réduit par l'acide sulfureux. Le chlorure précipité était dissous dans l'eau bouillante et la solution abandonnée au refroidissement. Le chlorure déposé était alors prêt pour l'analyse.

Un poids connu de chlorure, environ 0^{gr},5 était dissous dans l'eau chaude. La liqueur étant chauffée au bain-marie, on y versait la solution de bromure d'or. La réduction s'opère soit immédiatement, soit au bout de quelques instants. L'or se précipite sous

forme d'une poudre brune, quelquefois, mais rarement avec éclat métallique.

Après s'être assuré que la quantité de bromure d'or ajoutée est suffisante, ce dont on s'aperçoit immédiatement à la coloration de la solution, on abandonne à chaud 8 ou 10 heures, puis l'or est recueilli sur un filtre séché, puis pesé.

J'ai ainsi trouvé pour la teneur en thallium du protochlorure

	I.	II.	III.	IV.	V.	Théorie.
Tl.....	85.02	85.29	85.16	85.30	85.18	85.21

Ces nombres sont tous approchés à plus de 0,25 0/0.

Lorsqu'on opère le dosage avec des prises d'essai assez petites, on trouve des nombres trop forts. Dans ce cas, le poids d'or pesé étant très faible, il est probable que la quantité d'or réduit par les vapeurs de l'atmosphère du laboratoire, pendant l'abandon de la solution à chaud, entre en ligne de compte, quoique étant cependant très minime. J'ai trouvé pour :

Prise d'essai TlCl.	Or pesé.	Tl trouvé.	Tl calculé.
0,2320	0,1280	85.69	85.21
0,2940	0,1620	85.58	»

Pratiquement, on doit peser au moins 0^{gr},2 à 0^{gr},3 d'or pour obtenir un bon dosage.

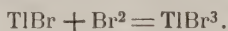
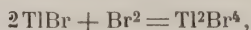
L'acide bromo-aurique employé était très facilement préparé en dissolvant de l'or dans de l'acide bromhydrique bromé. Après dissolution, on évapore au bain-marie.

L'acide bromo-aurique se dépose alors par refroidissement en longues aiguilles foncées qu'il suffit de dissoudre à nouveau dans l'eau. La solution filtrée est conservée pour l'usage. Lorsqu'on fait usage de solutions préparées depuis quelque temps, il est nécessaire de s'assurer de leur limpidité. Il arrive souvent, en effet, que les solutions de bromure d'or laissent déposer à la longue une poudre brun jaune par suite d'une très légère réduction. Cette poudre, si l'on n'y prend garde, peut rester longtemps en suspension et passer inaperçue. Aussi est-il prudent d'opérer avec des solutions préalablement filtrées.

N° 79. — Recherches sur le thallium (II). Action du brome sur le chlorure thalleux en présence de l'eau : composés du type Tl^2X^4 ; par M. V. THOMAS.

I. — Les persels de thallium, le tribromure $TlBr^3$ par exemple, traités par des quantités appropriées de bromure thalleux donne

naissance aux sels intermédiaires Tl^2Br^4 et Tl^4Br^6 . Le problème de la formation de ces sels intermédiaires paraît devoir être résolu d'une façon beaucoup plus simple par l'addition successive de brome au bromure thalleux. L'expérience est facile à faire, et le résultat semble *a priori* ne laisser aucun doute sur la fixation régulière du brome sur le protosel. Il suffit de prendre quelques précautions élémentaires pour obtenir, suivant son bon vouloir, Tl^4Br^6 et Tl^2Br^4 . Les réactions sont alors faciles à exprimer.



Cette fixation régulière du brome sur le chlorure thalleux n'est cependant qu'apparente. Elle résulte, en réalité, de réactions très complexes qui s'effectuent au sein de la solution.

La bromuration du bromure thalleux se prête mal à l'étude de ces réactions. Celles-ci sont, au contraire, très nettement mises en évidence lors de la fixation du brome sur le chlorure TlCl . En admettant une fixation régulière de l'halogène, on devrait avoir comme produit de réaction $\text{Tl}^4\text{Cl}^2\text{Br}$ et $\text{Tl}^2\text{Cl}^2\text{Br}^2$. L'expérience montre qu'on obtient en général des corps tout à fait différents; en particulier, l'addition d'un atome de brome à 2 mol. de chlorure conduit au chlorobromure $\text{Tl}^4\text{Cl}^3\text{Br}^3$ (voyez la note suivante). Tout semble se passer comme si, à froid, il y avait déplacement d'une partie du chlore par le brome et fixation simultanée du brome sur le produit formé (1).

Or dans les conditions des expériences, le déplacement du chlore par le brome paraît tout à fait singulier, nous dirions presque inadmissible. Nous pensons que toutes les données que nous rapporterons plus loin concordent bien avec l'une des hypothèses suivantes :

1° L'addition d'une quantité de brome, aussi faible soit-elle, à du chlorure thalleux donne naissance à un chlorobromure thallique d'addition normale TlClBr^2 (2). Celui-ci, en présence d'un excès de chlorure thalleux, est réduit avec formation de chlorobromures appartenant aux types Tl^4X^6 et Tl^2X^4 . La réduction à

(1) Nous ne faisons ici, bien entendu, aucune hypothèse sur l'ordre dans lequel pourraient s'effectuer ces deux opérations.

(2) Ce chlorobromure peut être facilement préparé et sera décrit ultérieurement.

l'état de chlorobromures intermédiaires n'est jamais totale. Tous ces chlorobromures sont en effet dissociés au contact de l'eau et ne peuvent exister qu'en présence d'une quantité variable de sel thallique.

2° Le brome se fixe régulièrement sur le chlorure thalleux en donnant des dérivés d'addition normaux à savoir $Tl^4Cl^4Br^2$ et $Tl^2Cl^2Br^2$, mais ceux-ci, étant dissociables au contact de l'eau, se dédoublent immédiatement en persels et sels moins chlorobromés.

II. — Si à une petite quantité de chlorure thalleux mis en suspension dans l'eau, on ajoute un excès de brome, le chlorure thalleux se dissout rapidement avec élévation de température. La solution obtenue par évaporation à l'air libre prend rapidement une consistance sirupeuse, en même temps qu'il se dépose une petite quantité d'oxyde noir Tl^2O^3 , produit d'une réaction secondaire: l'hydrolyse du chlorobromure formé. A ce moment, la solution renferme un chlorobromure thallique $TlClBr^2$ hydraté, peu stable. Si l'on continue l'évaporation dans le vide sur SO^4H^2 , on obtient un produit de décomposition de ce chlorobromure du type Tl^2X^4 de composition $Tl^3Cl^2Br^4$. Enfin celui-ci en présence de l'eau se dédouble à la façon du bromure de thallium en donnant naissance à un composé thallique qui se dissout et à un composé du type Tl^2X^3 qui se précipite par suite de sa faible solubilité.

En procédant, du reste, d'une façon inverse, c'est-à-dire en ajoutant à une même quantité de chlorure thalleux des quantités croissantes de brome, on passe de même du composé du type TlX aux composés Tl^2X^3 , Tl^2X^4 et Tl^2X^6 ..

III. — En ajoutant un excès de brome à du chlorure thalleux et évaporant dans le vide la solution ainsi obtenue, on peut obtenir avec facilité le chlorobromure $Tl^3Cl^2Br^4$ (1). Il est en petits prismes transparents d'apparence orthorhombique de couleur jaune soufre et qui paraissent se ternir par une exposition prolongée au contact de l'air.

Au contact de l'eau, il se décompose d'après l'équation

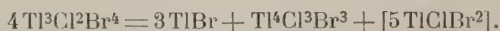


En solution.

Toutefois on obtient en même temps que le chlorobromure

(1) Pour le détail de la préparation, voir *Bull. Soc. scient. et méd. de l'Ouest*, t. 10, p. 11.

$\text{Ti}^4\text{Cl}^3\text{Br}^3$ une petite quantité de bromure thalleux, celui-ci provenant vraisemblablement d'une décomposition pouvant être représentée par l'équation (1) :



L'acide chlorhydrique en solution réagit sur $\text{Ti}^3\text{Cl}^2\text{Br}^4$ à la façon de l'eau, toutefois le chlorobromure formé Ti^2X^3 subit à nouveau l'action de cet acide : il paraît ramené au type TiX . L'acide bromhydrique se comporte d'une façon semblable, mais la réaction est un peu plus compliquée, l'acide chlorhydrique étant déplacé par l'acide bromhydrique, partiellement tout au moins.

Les acides oxygénés, l'acide sulfurique et l'acide azotique par exemple, mettent en liberté, à chaud surtout, une grande quantité d'halogène.

Sous l'action de la chaleur, vers 150° , il fonce légèrement de couleur, puis il fond à 165° en un liquide jaune, avec une légère décomposition. A plus haute température, la décomposition est beaucoup plus rapide ; il se dégage de grandes quantités de brome, et si l'on n'a eu soin de ne pas chauffer trop fortement, mais seulement jusque vers 360° , le résidu consiste en une masse orangée tirant sur le rouge, formée de petites lamelles et appartenant très probablement au type Ti^4X^6 .

N° 80. — Recherches sur le thallium (III), chlorobromures de thallium : composés du type Ti^4X^6 ; par M. V. THOMAS.

On a décrit un assez grand nombre de chlorobromures appartenant à cette série. Ils ont été préparés à l'aide d'une des méthodes suivantes :

1° *Action du brome sur le chlorure thalleux en présence de l'eau.* — MM. Carl Wiegand et Jos. Meyer (2) ont obtenu un chlorobromure de formule brute $\text{Ti}^6\text{Cl}^5\text{Br}^2$, qu'ils envisagent comme un mélange de TiCl avec un nouveau chlorobromure $\text{Ti}^4\text{Cl}^4\text{Br}^2$.

M. Cushman (3) attribue au corps ainsi formé la formule $\text{Ti}^4\text{Cl}^4\text{Br}^2$.

(1) *Bull. Soc. scient. et méd. de l'Ouest*, t. 10, p. 12-14.

(2) WIEGAND, *Inaug. Dissert.* Berlin 1899. — MEYER, *Zeit. für anorg. Ch.*, 1900, p. 321.

(3) CUSHMAN, *Am. chem. Journ.*, 1900, p. 222.

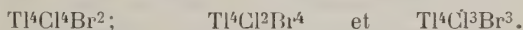
2° *Action du chlorure sur le brome thalleux en présence de l'eau.* — MM. Carl Wiegand et Jos. Meyer ont obtenu un composé $Tl^4Cl^2Br^4$, décomposable par l'eau en un chlorobromure de formule $Tl^4Cl^3Br^3$.

3° *Action de $TlCl$ sur $TlBr^3$ en solution.* — MM. Carl Wiegand et Jos. Meyer ont obtenu $Tl^4Br^4Cl^2$, M. Cushman, $Tl^4Cl^3Br^3$.

4° *Action de $TlBr$ sur $TlCl^3$ en solution.* — D'après les chimistes allemands il se forme $Tl^4Cl^4Br^2$, d'après M. Cushman $Tl^4Cl^3Br^3$ (1).

5° *Décomposition des chlorobromures du type Tl^2X^4 , au contact de l'eau.* — Le chlorobromure $Tl^3Cl^2Br^4$, obtenu par MM. Jos. Meyer et Carl Wiegand se dédoublent en donnant naissance, au contact de l'eau bouillante, au composé $Tl^4Cl^4Br^2$. Le chlorobromure $Tl^3Cl^2Br^4$ se dédoublerait d'une façon toute semblable.

D'après tous ces travaux, il semblerait donc qu'il existe trois chlorobromures du type Tl^4X^6 , correspondant respectivement aux formules



Dans le cours de nos recherches nous avons toujours obtenu un chlorobromure bien défini $Tl^4Cl^3Br^3$. Celui-ci, dans certains cas, était mélangé d'une très petite quantité d'un chlorobromure de la formule $Tl^4Cl^4Br^2$. Ces recherches ont porté principalement sur l'étude du produit brut provenant de la réaction du brome sur le chlorure thalleux.

L'action du brome en petite quantité sur le chlorure thalleux, à froid et au contact de l'eau, donne une poudre jaune dont la composition n'est pas constante et dépend de la quantité du brome ajoutée. Celle-ci paraît osciller entre les compositions limites $TlCl$ et $Tl^4Cl^3Br^3$.

Le produit brut, dissous dans l'eau, cristallise en lamelles mélangées de quelques aiguilles et les premiers dépôts ont toujours même composition $Tl^4Cl^3Br^3$. Il en est de même, si l'on ajoute du brome à une solution chaude et concentrée de chlorure thalleux. Les lamelles se produisent immédiatement ou par refroidissement et correspondent à $Tl^4Cl^3Br^3$.

Dans une première série d'expériences, voici quel était le mode opératoire : on délayait 9^{gr},6 de chlorure thalleux avec un peu d'eau (50 cc. à 100 cc. par exemple), puis on ajoutait 2 gr. de

(1) D'après ce savant, le composé obtenu serait isomérique avec celui formé à partir de $TlCl + TlBr^3$.

brome, c'est-à-dire une quantité légèrement supérieure à celle nécessaire théoriquement pour transformer TiCl en composé du type Ti^4X^6 (quantité théorique = $1^{\text{er}}, 6$).

On obtenait ainsi quand tout le brome avait disparu, une poudre jaune insoluble à froid. On ajoutait une grande quantité d'eau de façon à faire environ 1 litre, puis on portait à l'ébullition jusqu'à ce que tout ce qui était susceptible de se dissoudre fût passé en solution.

Pendant le temps de chauffe, on remarque une légère hydrolyse. La liqueur était filtrée de façon à avoir une solution bien limpide. La solution était soumise à des cristallisations fractionnées.

En abandonnant la liqueur à un refroidissement très lent, on observe au voisinage de 40° un dépôt de petites lamelles hexagonales. Lorsque la température atteint 33° on recueille le produit formé dont le poids atteint près de 2 gr. (produit n° 1). Entre 33° et 24° (température du laboratoire où étaient faites les expériences) on obtient un nouveau dépôt tout à fait semblable d'aspect au précédent et de poids à peu près égal (produit n° 2).

La liqueur était alors concentrée et sa concentration était telle que par refroidissement, on obtenait environ 3 gr. d'un produit se différenciant nettement des précédents en ce qu'il n'était pas homogène (produit n° 3). Il était constitué en grande partie par des aiguilles très nettes, groupées souvent en forme de fougères. Ces aiguilles étaient mélangées à des lamelles hexagonales analogues à celles des dépôts précédents.

Tous ces produits, du reste, ont une couleur orangée plus ou moins foncée : les aiguilles possèdent l'intensité de coloration la plus grande.

Si l'on continue à concentrer la liqueur mère, on observe ensuite des lamelles hexagonales (produit n° 4), puis, lorsque la concentration est poussée plus loin on obtient à nouveau des aiguilles.

Jusqu'à présent nous n'avons pu réussir à préparer directement ces aiguilles à l'état de pureté absolue. Les conditions qui permettraient de les préparer indépendamment des lamelles hexagonales nous sont encore inconnues. Deux faits seulement doivent être considérés comme bien démontrés, à savoir, l'influence qu'exerce sur la formation de ce corps, d'une part, la concentration de la solution et, d'une autre part, la vitesse de refroidissement.

Pour observer sa formation, il nous a semblé nécessaire d'opérer en solution concentrée et d'éviter tout refroidissement brusque. Voici les résultats de dosage se rapportant aux différents produits

d'une même préparation. (Les dosages d'halogènes totaux et la séparation du Cl et du Br se rapportent à des prises d'essais différents).

	AgCl + n AgBr.	Cl.	Br.	Tl (thalleux).
<i>Produit n° 1.</i> — Homogène. Lamelles hexagonales orangées... }	84.51	8.96	20.58	52.35
	84.13			
<i>Produit n° 2.</i> — Homogène. Lamelles hexagonales orangées... }	84.51	8.75	20.90	52.53
	85.03			
<i>Produit n° 3.</i> — Aiguilles mélangées de lamelles hexagonales }	84.92	10.79	17.34	»
	83.13			
	84.46			
<i>Produit n° 4.</i> — Lamelles hexagonales orange-jaune..... }	84.20	11.52	16.15	»

Quelles que soient, du reste, les préparations, ces nombres sont constants. L'analyse de composés correspondants à ceux désignés dans les deux premières colonnes horizontales, et provenant de préparations différentes a donné : $\text{AgCl} + n\text{AgBr}$, 86.91 et 84.93, 84.46 et 84.85, 85.30 et 84.84 ; Cl, 8.94, 8.84 et 9.13 ; Br, 20.44, 20.53 et 20.70.

Pour les produits non homogènes mentionnés dans les deux dernières colonnes, les nombres trouvés à l'analyse sont : $\text{AgCl} + n\text{AgBr}$, 84.60, 84.13 et 84.53 ; Cl, 10.40 et 10.07 ; Br, 17.77 et 18.88.

Tous ces résultats analytiques sont très intéressants. Ils montrent nettement que, dans les conditions de nos expériences :

1° Les premiers dépôts ont toujours même composition et correspondent exactement à la formule $\text{Tl}^4\text{Cl}^3\text{Br}^3$ qui exige : $\text{AgCl} + n\text{AgBr}$, 85.54 ; Cl, 9.15 ; Br, 20.65.

2° La teneur du brome s'abaisse, et celle du chlore augmente en même temps qu'apparaissent les aiguilles.

3° Les dépôts qui se forment après l'apparition des premières aiguilles, même lorsqu'ils sont constitués totalement par des lamelles hexagonales se distinguent des dépôts précédents par une teneur moindre en brome et une teneur en chlore plus élevée.

Dans ces conditions un point très important nous restait à élucider. Les aiguilles qui se forment en même temps que les lamelles ont-elles même composition que ces dernières, ou correspondent-elles à un rapport atomique différent entre le thallium, le chlore et le brome ?

Afin de résoudre le problème, nous nous sommes vu contraint d'opérer sur un poids beaucoup plus élevé de chlorure thalleux, comme matière première et de séparer une à une les aiguilles formées.

A cet effet, nous sommes partis des proportions suivantes : TiCl , 36 gr. ; Br, 3 cc. ; eau, 2 litres.

Le dépôt obtenu a été traité par l'eau bouillante, et la solution abandonnée à elle-même dans un endroit convenablement chauffé pour éviter tout refroidissement brusque. Les cristaux qui se déposent sont triés et recueillis un à un avec une loupe de faible grossissement ; puis, souvent comme les aiguilles portent avec elles, accolées à leur flanc, de petites lamelles hexagonales, il faut recommencer le triage en prenant une loupe plus forte et au besoin un microscope. En huit jours, on peut arriver à obtenir une quantité de matière suffisante pour procéder à plusieurs analyses.

Celles-ci ne laissent aucun doute sur la nature du produit qui correspond à la formule $\text{Ti}^4\text{Cl}^4\text{Br}^2$.

Analyse. — Trouvé : $\text{AgCl} + n\text{AgBr}$, 84.65 et 85.96 ; Cl, 13.32 ; Br, 14.53 — calculé pour $\text{Ti}^4\text{Cl}^4\text{Br}^2$: $\text{AgCl} + n\text{AgBr}$, 84.97 ; Cl, 12.70 ; Br, 14.31.

Les lamelles et les aiguilles (1) paraissent appartenir au même système cristallin, mais on ne saurait être affirmatif sur un tel point d'avoir obtenu des cristaux mesurables et effectué les mesures ordinaires.

On passe, du reste, très facilement des lamelles aux aiguilles et réciproquement. On peut répéter indéfiniment l'expérience en prenant une solution saturée à chaud (à une même température ou à une température variable).

Ce phénomène nous montre nettement combien sont complexes les conditions d'équilibre qui régissent la formation de tel ou tel chlorobromure.

Si c'est surtout le chlorobromure $\text{Ti}^4\text{Cl}^3\text{Br}^2$ qui prend naissance dans la décomposition du $\text{Ti}^3\text{Cl}^2\text{Br}^4$, l'obtention d'aiguilles

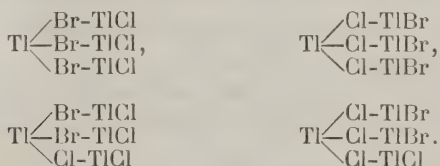
(1) Dans une note publiée aux *Comptes rendus*, 4^e novembre 1901, nous avons donné à ce corps la formule $\text{Ti}^4\text{Cl}^3\text{Br}^3$, par suite d'une confusion dans le calcul des formules $\text{Ti}^4\text{Cl}^3\text{Br}^3$ et $\text{Ti}^4\text{Cl}^4\text{Br}^2$; nous tenons à faire dès maintenant cette rectification, nos analyses n'ayant pas été publiées. Cette formule s'accorde bien avec la note parue aux *Comptes rendus* le 26 novembre 1900. Ils paraissent contradictoires avec ceux de ma note du 14 janvier 1901. Toutefois il est probable que l'existence de quelques aiguilles dans les lamelles soumises à l'analyse n'exerce pas une grande influence sur la teneur en chlore, en effet : pour $\text{Ti}^4\text{Cl}^3\text{Br}^3$, on doit avoir Cl, 9.15, et pour $\text{Ti}^4\text{Cl}^4\text{Br}^2$, Cl, 12.70.

$\text{Ti}^4\text{Cl}^4\text{Br}^2$ est fortement intéressante, car ce corps représenterait le chlorobromure hypothétique que Wiegand a préparé, mélangé avec TiCl , mélange de formule brute $\text{Ti}^5\text{Cl}^5\text{Br}^2$. Il serait identique aux lamelles $\text{Ti}^4\text{Cl}^4\text{Br}^2$ préparées par Cushmann.

Aiguilles et lamelles jouissent exactement des mêmes propriétés. Elles subissent sous l'action de la chaleur, soit lorsqu'on les chauffe directement, soit lorsqu'on les chauffe en présence de la solution, d'où elles se sont déposées, un changement de coloration remarquable. A chaud, elles deviennent d'un rouge sang. Le phénomène se produit du reste, à une température très peu élevée.

Vers 35° , la couleur primitive vire déjà d'une façon très nette. Cette coloration rouge disparaît plus ou moins rapidement par le refroidissement et fait place à la coloration orangée primitive, Chauffés au bloc Maquenne, les deux chlorobromures attaquent le cuivre et fondent vers 240° .

Les chlorobromures du type Ti^4X^6 sont aussi fort intéressants au point de vue théorique. La théorie de Werner, comme celle du reste de Blomshand-Jörsensen, sur la constitution des sels doubles, permet de prévoir pour de tels composés deux dérivés isomériques. On pourrait, par exemple, dans la théorie de Blomshand-Jörsensen avoir pour les isomères les compositions :



Avec l'hypothèse de Werner, on doit admettre un atome de Ti placé au centre d'un octaèdre et les deux sels en question, deviendraient stéréo-isomères d'après la place des atomes TiX^6 .

D'après M. Cushmann, ces deux stéréo-isomères théoriques correspondraient en pratique à des substances différentes. Ce savant pense avoir obtenu, dans les circonstances suivantes, les isomères de formules $\text{Ti}^4\text{Cl}^3\text{Br}^2$.

Lorsque le bromure thalleux, mis en suspension dans l'eau chaude, est traité par une solution diluée de chlorure thallique, il se produit un composé orangé ; par dissolution à l'ébullition et refroidissement, il se dépose en lamelles hexagonales orangées. Pour abrégé, nous désignerons ce composé sous le nom de composé α .

D'un autre côté, si le chlorure thalleux est mis en suspension

dans une quantité considérable d'eau chaude et traité par une solution chaude et concentrée de bromure thallique, il se produit un composé rouge sang qui, par dissolution à chaud et refroidissement rapide de la solution, se dépose à nouveau en cristaux hexagonaux rouge sang. Désignons-le par la lettre β .

Or, d'après M. Cushmann, les dérivés α et β sont isomériques. Le dérivé α est stable ; le dérivé β au contraire semble caractérisé par son instabilité.

Nous n'avons pas répété les expériences mentionnées par le savant américain ; les détails de ces expériences manquent du reste totalement.

Toutefois nous avons été frappés de ce que les faits observés par nous n'aient pas attiré l'attention aussi bien celle de M. Cushmann que celle de MM. Wiegand et Jos Meyer. Dans aucun mémoire, il n'est fait mention d'aiguilles de composition : $\text{Ti}^4\text{Cl}^4\text{Br}^2$; dans aucun mémoire, le changement de coloration si particulier des composés du type Ti^4X^6 n'est signalé.

Nous ne pouvons cependant admettre que les soi-disant stéréoisomères de M. Cushmann soient identiques aux composés $\text{Ti}^4\text{Cl}^3\text{Br}^3$ (modifications orangée et rouge) que nous avons décrits précédemment ; tout ce que nous trouvons dans son travail semble au contraire tracer un sillon profond entre les deux séries de corps. Le dérivé β (dérivé rouge) paraît ne pouvoir s'obtenir qu'en présence d'un excès de bromure thallique et le dérivé α en présence d'un excès de chlorure thallique. On passerait du reste facilement, d'une forme à l'autre, d'après les équations :



Rouge.

Cette question d'isomérisie mérite qu'on s'y attarde et nous ne doutons pas que M. Cushmann, poursuivant ses recherches à ce sujet, n'arrive à jeter une plus grande lumière sur les résultats de son premier travail.

Plusieurs points de ce travail ont, à notre avis, besoin d'être repris. Rappelons que l'auteur lui-même après une étude détaillée des conductibilités des sels de thallium a soulevé une grosse objection au sujet de l'existence de ces sels isomériques. Pour ne pas diminuer son importance, nous transcrivons ci-dessous la

partie du mémoire à laquelle nous faisons allusion (*Am. chem. Journ.*, t. 24, p. 235) :

« ... From these facts it appears that, on solution, the salt $\text{TlBr}^3.3\text{TlCl}$, dissociates into TlBr^3 and 3-TlCl , and that the compound that will appear on cooling is conditioned by an equilibrium depending on the temperature and the solubility of the products of the thalious salt and the double salt, respectively. On the other hand, if TlBr^3 and TlCl exist in solution, and these compounds are in turn dissociated so that halogen ions exist, it is difficult to see why both isomers, on recrystallization, retain their characteristic individuality instead of, at least in part, passing into each other... »

Nous nous proposons du reste de revenir d'une façon indirecte sur ces chlorobromures en étudiant l'action du chlore sur le bromure thalleux.

N° 81. — Recherches sur le thallium (IV). Action du brome sur le chlorure thalleux en présence de solvants organiques et par voie sèche; par M. V. THOMAS.

Ainsi qu'il ressort des notes précédentes, on ne saurait obtenir facilement, en opérant au contact de l'eau, les chlorobromures intermédiaires formés régulièrement par addition de brome au chlorure thalleux. Comme nous l'avons dit, on peut trouver la cause de cette non réussite dans l'action dissolvante de l'eau sur les composés intermédiaires primitivement formés.

Dans l'espoir d'arriver à la préparation de ces chlorobromures, nous nous sommes adressés alors, comme solvant, à des composés organiques tels que le chloroforme, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone. En présence de ces solvants, la bromuration se différencie immédiatement de la bromuration en présence de l'eau en ce que la fixation du brome s'arrête quand on arrive au type Tl^2X^4 .

Un point non moins intéressant à noter, c'est la non formation des composés d'addition normaux. Comme lorsqu'on opère en présence de l'eau, il se forme toujours des chlorobromures moins riches en chlore que le produit dont on est parti, c'est-à-dire renfermant pour 1 at. de thallium moins de 1 at. de chlore. Il est probable qu'ici encore, on peut admettre la formation transitoire de composés d'addition normaux, de chlorobromure thallosenthalique par ex. Ceux-ci en présence des solvants n'éprouveraient pas une dissociation comme au contact de l'eau en composés thalliques

et en composés moins halogénés, mais entreraient en réaction avec le solvant lui-même d'une façon plus ou moins complexe.

I. — *Action du brome sur TlCl en présence de chloroforme.*

On a abandonné pendant longtemps dans un flacon bouché à l'émeri : chlorure thalleux, 4^{gr},8; brome, 2^{gr},8; solvant, 40 gr.

Le chlorure thalleux prend une teinte jaune, qui augmente d'abord d'intensité et paraît pâlir ensuite légèrement.

Analyse. — Trouvé AgCl + AgBr, 104.31 et 104.02; Cl, 6.76 et 7.80; Br, 30.67 et 30.98 — calculé pour Tl³Cl²Br⁴: AgCl + AgBr, 103.58; Cl, 7.08; Br, 31.90.

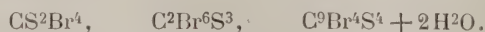
Comme on le voit, les analyses conduisent à un léger excès de chlore; il faut en chercher la cause dans la difficulté qu'on éprouve pour effectuer la transformation d'une façon complète.

Si on évapore la solution d'où l'on a séparé la poudre jaune, on obtient de fines aiguilles jaunes de même composition.

II. — *Action du brome sur TlCl en présence de sulfure de carbone.*

Le sulfure de carbone est un très mauvais solvant pour effectuer la bromuration du chlorure thalleux. La réaction est très complexe. On peut supposer que deux phénomènes se produisent en même temps : d'une part, la bromuration du chlore thalleux et la mise en liberté du chlore; d'autre part, l'action des halogènes sur le sulfure de carbone.

Le rôle joué par le solvant peut être mis en évidence très simplement : il suffit d'abandonner pendant plusieurs jours dans un tube à essai une petite quantité de chlorure de thallium, de sulfure de carbone et de brome. Il se dégage des vapeurs à odeur très caractéristique de composés halogénés du soufre. Après un temps suffisant, surtout si l'on a employé une quantité suffisante de brome, on voit le tube à essai se sillonner de longues aiguilles. Ces aiguilles ne renferment pas de thallium, mais représentent très vraisemblablement des combinaisons analogues à celles mentionnées par Hell et Urech (1) pour lesquelles ces chimistes ont proposé les formules



Il est bien certain que dans une telle réaction, le chlorure

(1) *D. ch. G.*, t. 15, p. 909, et t. 16, p. 1144.

thalleux a pour rôle principal celui de « porteur d'halogène » ; c'est là un fait connu depuis bien longtemps. En recherchant ce que, dans la réaction, devient le sel thalleux, primitivement ajouté, on se rend facilement compte qu'il ne se borne pas à faciliter l'halogénéation du sulfure de carbone. Il entre lui-même en jeu et se retrouve dans les produits de la réaction sous forme de dibromure TlBr^2 plus ou moins impur.

En se plaçant dans des conditions appropriées, on arrive à obtenir une poudre jaune renfermant : trouvé : Cl, 0,23 ; Br, 43.31 — calculé : Cl, 0.00 ; Br, 43.9.

Dans cette réaction, le chlorure thalleux est susceptible d'échanger complètement son chlore contre du brome. Il se rapproche ainsi du chlorure ferrique, qui permet, comme nous l'avons démontré, même dans la série aromatique, d'effectuer la substitution du chlore au brome ou à l'iode (1).

III. — *Action du brome sur TlCl en présence du tétrachlorure de carbone.*

On observe ici les mêmes phénomènes qu'en employant le chloroforme comme solvant. Toutefois les analyses montrent un excès considérable de brome et un déficit de chlore. — Trouvé : Br, 33.97 et 33.50 ; Cl, 6.13 et 6.33 — calculé pour $\text{Tl}^3\text{Cl}^2\text{Br}^4$: Br, 31.90 ; Cl, 7.08.

Peut-être en effectuant la bromuration dans des conditions spéciales, à chaud par ex., arriverait-on à remplacer totalement le chlore par le brome.

Quoi qu'il en soit, si l'on opère sur du tétrachlorure impur, renfermant du sulfure de carbone, même en très petite quantité, on perçoit très nettement l'halodérivé du soufre : il y a, en même temps, bromuration presque totale. C'est ainsi que nous avons obtenu un produit correspondant à la composition suivante. — Trouvé : Br, 43.10 ; Cl, 0.28 — calculé pour TlBr^2 : Br, 43.90 ; Cl, 0.00.

IV. — *Action du brome sur le chlorure thalleux par voie sèche.*

Lorsqu'au lieu d'opérer en présence de solvant, on opère par voie sèche, il est facile de démontrer que : 1° il y a formation de composés d'addition normaux ; 2° le terme ultime de bromuration correspond, dans les conditions ordinaires, au type TlClBr .

(1) *C. R.*, 18 juillet 1898.

Ce chlorobromure est celui qu'on obtient constamment soit qu'on brome le chlorure à froid, ou à température plus élevée, en tubes scellés, par ex.

La seule méthode vraiment pratique pour préparer ce corps consiste à opérer en tubes scellés entre 100-125°. On obtient alors un produit donnant à l'analyse les chiffres suivants. — Trouvé : Br, 25.50 et 24.86; Cl, 11.06 et 10.61 — calculé pour TiClBr : Br, 25.03; Cl, 11.11.

Ce composé partage les propriétés des chlorure et bromure correspondants. Il est d'un jaune plus foncé que le chlorure. Comme lui, il fonce rapidement de couleur lorsqu'on le chauffe et reprend sa teinte primitive par refroidissement. L'eau le décompose rapidement avec formation de chlorobromure du type Ti^4X^6 .

N° 82. — Sur la constitution de l'acide taririque ; par M. A. ARNAUD.

J'ai découvert (1), il y a quelques années, un acide gras appartenant à la série non saturée $\text{C}^n\text{H}^{2n-4}\text{O}^2$, dans la graine de tariri dont il est le principal constituant.

La matière grasse du tariri est un triglycéride, fusible à 47° qui cristallise en belles lames nacrées dans l'éther et qui se trouve contenu, en notables proportions, 67 0/0, dans la graine d'un tariri d'une espèce indéterminée, originaire du Guatemala (2).

On sait que les *tariri* (Aublet) ou *picramnia* (Sw.) sont des plantes ligneuses amères, à fleurs dioïques disposées en épis ou grappes, à baie à graines sans albumen, qui sont répandues dans les deux Amériques tropicales ainsi qu'aux Antilles.

Ces plantes se rapprochent beaucoup, botaniquement parlant, des *quassia* (Simarubées). D'après des renseignements particuliers, il paraît que les tariri croissent spontanément au Guatemala, où ils forment souvent des haies épaisses qui se couvrent de fleurs et de baies à certaines époques de l'année. La graine est de la grosseur d'un grain de café.

J'ai fait connaître, antérieurement, le mode de préparation de l'acide taririque, corps cristallisé, incolore qui fond à 50°,5 et dont la formule $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^2$ a été établie par l'analyse élémentaire de l'acide et celle de ses dérivés.

(1) ARNAUD, *Comptes rendus*, t. 114, p. 79.

(2) D'après M. Maxime Cornu ce tariri serait le *picramnia lindeniana* (Tulasne).

J'ai montré son isomérisie avec l'acide stéarolique, notamment en étudiant ses dérivés bromés : le dérivé dibromé $C^{18}H^{32}Br^2O^2$ qui fond à 32° et le dérivé tétrabromé $C^{18}H^{32}Br^4O^2$ fusible à 138° et qui contient dans sa molécule 53,33 0/0 de brome. Ce sont des corps blancs parfaitement cristallisés et définis.

J'ai rattaché l'acide taririque à la série stéarique en le transformant en acide stéarique (1) par l'action, en tube scellé de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge à 210° .



Acide
taririque.

Acide
stéarique.

J'ai repris récemment l'étude de cet acide en préparant les produits d'oxydation qu'il peut donner avec les réactifs appropriés et en faisant varier les conditions d'oxydation.

L'acide taririque, acide incomplètement saturé, doit contenir vraisemblablement une triple liaison acétylénique, comme son isomère l'acide stéarolique.

Pour élucider cette question, je l'ai oxydé de deux manières différentes : par le MnO^4K en solution alcaline et par l'acide azotique fumant.

Dans le premier cas j'ai employé les proportions de permanganate indiquées par Maquenne (2) pour l'oxydation de l'acide ricinologique.

30 gr. d'acide taririque furent dissous à chaud dans 200 gr. d'eau contenant 4 0/0 de potasse. La solution alcaline fut versée dans un litre d'eau tiède renfermant 75 gr. de MnO^4K . Il se manifesta aussitôt un fort dégagement de chaleur, le permanganate est réduit rapidement; on acidule par 45 gr. d'acide sulfurique, étendu, on filtre et on lave à fond le précipité d'oxyde de manganèse. Le liquide filtré, évaporé et réduit à 1/2 litre est épuisé à plusieurs reprises par l'éther; celui-ci, distillé, laisse comme résidu un corps blanc cristallisé qui, dissout dans l'eau bouillante et recristallisé ainsi plusieurs fois, fournit l'acide adipique, $C^6H^{10}O^4$ pur fondant à $149^\circ 5$; il forme des cristaux durs agglomérés en rognons, très solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide; se dissout bien dans l'alcool et dans l'éther.

Analyse : Subst., 0^{gr},3493; CO^2 , 0^{gr},634; H^2O , 0^{gr},2225. — Calculé pour $C^6H^{10}O^4$: C, 49.30; H, 6.90 — trouvé : C, 49.49; H, 7.07.

(1) ARNAUD, *Comptes rendus*, t. 122, p. 1000.

(2) MAQUENNE, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 1061.

Le sel de baryum de cet acide cristallise en petits feuillets plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau bouillante.

Le sel d'argent a été obtenu en cristaux microscopiques, par double décomposition ; il est un peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble à froid.

Analyse : Subst., 0^{gr}, 798 ; Ag., 0^{gr}, 476. — Calculé pour $C^6H^8Ag^2O^4$: Ag. 59.98 — trouvé Ag 59.65.

Le précipité d'oxyde de manganèse résultant de l'oxydation de l'acide taririque, traité par l'alcool concentré bouillant, fournit un mélange d'acides gras fusible vers 28°. Ce mélange, soumis à l'action de la presse entre des feuilles de papier à filtre, donne un acide blanc, qui fond vers 36-37°. Par cristallisation dans l'alcool et par purification du sel de baryum, on obtient finalement l'acide gras pur fondant à 43°5, c'est l'acide laurique $C^{12}H^{24}O^2$.

Le sel de baryum a été préparé en précipitant une solution alcoolique bouillante de l'acide pur par l'acétate de baryum ; en faisant recristalliser les premiers cristaux, on l'obtient en lamelles nacrées excessivement brillantes, très peu solubles à froid dans l'alcool.

Analyses : (I) Subst., 0^{gr}, 299 ; CO^2 , 0^{gr}, 5894 ; H^2O , 0^{gr}, 240. — (II) Subst., 0^{gr}, 409 ; CO^3Ba , 0^{gr}, 151. — Calculé pour $(C^{12}H^{23}O^2)^2Ba$: C, 53.79 ; H, 8.59 ; Ba, 25.66 — trouvé : C, 53.75 ; H, 8.88 ; Ba, 25.67.

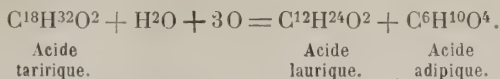
L'oxydation de l'acide taririque par l'acide azotique a été effectuée de la façon suivante :

50 gr. d'acide taririque fondu ont été mis en menus morceaux dans une grande capsule de plusieurs litres ; on a versé dessus 200 gr. d'acide azotique fumant, densité 47°B. et refroidi vers 0°. L'attaque ne se manifeste pas immédiatement, mais elle devient très violente après quelques instants. Il se dégage de grandes quantités de vapeurs rutilantes et le mélange s'échauffe fortement. On obtient comme résultat un liquide aqueux, très acide, et une masse butyreuse d'acide gras qui finit par cristalliser par refroidissement. Le liquide acide, séparé, évaporé convenablement, fournit 12 à 13 gr. d'acide adipique, c'est-à-dire un rendement d'environ 25 0/0 du poids de l'acide taririque. Cet acide adipique purifié fond à 149°5-150.

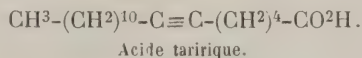
Les acides gras solides, insolubles dans l'eau formant la seconde partie du produit d'oxydation, fondent vers 28°. Par un traitement semblable à celui décrit précédemment, on les scinde assez facilement en une huile et, pour la plus grande partie, en un acide

solide cristallisé, fusible à 43°,5, l'acide laurique. Le rendement est d'environ 50 0/0 en acide brut.

L'oxydation de l'acide taririque peut donc s'interpréter de la manière suivante :



Ce qui nous conduit à la formule de constitution :



La triple liaison acétylénique de l'acide taririque se trouve donc placée entre le 12° et le 13° atome de carbone ainsi que l'indiquent les deux acides qui prennent naissance lors de la rupture de la molécule taririque sous l'influence de l'oxydation.

Au contraire, quand l'oxydation est ménagée, cette rupture de la chaîne linéaire ne se produit pas; c'est ainsi que le MnO^4K et même l'acide azotique fumant peuvent donner naissance à un acide dioxytaririque, $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^4$.

En cela, l'acide taririque se comporte comme son isomère l'acide stéarolique étudié d'abord par Overbeck (1), puis par Spieckermann (2) qui l'ont transformé en acide stéaroxylique au moyen de l'acide azotique fumant.

L'acide taririque en poudre fine est traité par petites portions à la fois, par l'acide azotique fumant; la bouillie claire que l'on obtient ainsi est chauffée légèrement pour amorcer la réaction qui devient très vive en peu d'instant. On l'arrête alors brusquement par un rapide refroidissement. Le produit pâteux, jaune, presque solide obtenu est lavé à l'eau à plusieurs reprises pour enlever toute acidité, puis pressé de manière à le rendre presque sec, enfin, dissous dans l'alcool concentré bouillant. Les cristaux jaunes micacés qui se déposent sont purifiés par plusieurs cristallisations successives dans l'alcool bouillant.

Le rendement est assez satisfaisant, environ 25 0/0 de l'acide taririque primitif.

L'acide dioxytaririque forme des paillettes ou feuillets minces brillants, d'un jaune pâle micacé, qui fondent à 98°; il donne à l'analyse des nombres concordant avec la formule $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^4$.

(1) OVERBECK, *Ann. d. Chemie u. Pharm.*, t. 140.

(2) SPIECKERMANN, *D. ch. G.* t. 28, p. 276.

Il est insoluble dans l'eau, se dissout aisément dans l'alcool concentré bouillant, mais il est très peu soluble à froid dans ce dissolvant : 100 parties d'alcool à 95° à la température de 5°,5 dissolvent 0^{gr},070 d'acide dioxytaririque. Il est également très peu soluble à froid dans l'éther et dans le benzol, beaucoup plus dans ces dissolvants à l'ébullition. Ses solutions sont toutes colorées en jaune.

Analyse : Subst., 0^{gr},348; CO², 0^{gr},8801; H²O, 0^{gr},315. — Calculé pour C¹⁸H³²O⁴ : C, 69.23; H, 10.26 — trouvé : C, 68.96; H, 10.07.

Le poids moléculaire de l'acide dioxytaririque a été déterminé par l'analyse des sels de baryum et d'argent.

Le sel de baryum (C¹⁸H³⁴O⁴)²Ba a été préparé par double décomposition. C'est un précipité amorphe, jaunâtre, qui se ramollit par la chaleur et se décompose facilement en brunissant au-dessus de 100°.

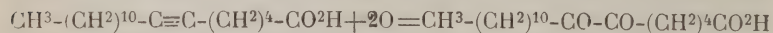
Analyse : Subst., 0^{gr},679; CO³Ba, 0^{gr},176. — Calculé pour (C¹⁸H³⁴O⁴)²Ba : Ba, 18.05 — trouvé : Ba, 18.09.

Le sel d'argent C¹⁸H³⁴AgO⁴ a été préparé par précipitation de l'acide en solution alcoolique par le nitrate d'argent. Il est amorphe, stable même à 120°, reste blanc à l'obscurité, et fond avant de se décomposer sous l'action de la chaleur.

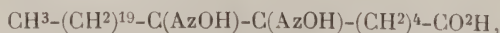
Analyse : Subst., 0^{gr},1395; Ag, 0^{gr},036. — Calculé pour C¹⁸H³⁴AgO⁴ : Ag, 25.78 — trouvé : Ag, 25.80.

Les sels alcalins de l'acide dioxytaririque sont incolores et tous très solubles dans l'eau.

La formation de l'acide dioxytaririque résulte de la fixation de 2 atomes d'oxygène sur le groupement taririque avec formation d'un composé dicétonique.



Afin de vérifier l'existence de la fonction dicétonique, l'acide dicétoxime-taririque



a été préparé en faisant réagir à l'ébullition le chlorhydrate d'hydroxylamine.

Une molécule d'acide dioxytaririque (15 gr.) furent dissous dans une petite quantité d'alcool contenant 6 molécules de NaOH (20 gr.), puis additionnés de 4 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine (15 gr.). Le tout fut maintenu à l'ébullition pendant

4 heures au réfrigérant à reflux. L'alcool étant enlevé par distillation, le résidu pâteux fut repris par un peu d'eau, refroidi à 0° et décomposé par un petit excès de HCl étendu. Les acides gras ainsi mis en liberté furent lavés sur un filtre à l'eau froide jusqu'à cessation d'acidité, puis dissous dans l'alcool concentré bouillant, qui laisse cristalliser par refroidissement l'acide dicétoxime-taririque à l'état de pureté. Le rendement est d'environ 70 0/0.

L'acide dicétoxime-taririque cristallise de l'alcool en fines aiguilles blanches d'un aspect micacé, peu solubles à froid dans l'alcool, très solubles à l'ébullition; il fond à 166-167° et se décompose rapidement, en brunissant, quand il est chauffé un certain temps, même au-dessous de son point de fusion.

Analyse : Subst., 0^{gr}, 498; ammoniaque normale au 1/10, 28^{cc}, 54.
— Calculé pour $C^{18}H^{34}Az^2O^4$: Az, 8.19 — trouvé : Az, 8.03.

Dans une prochaine communication, j'étudierai de nouveaux dérivés de l'acide taririque qui viennent confirmer la formule de constitution que j'attribue à cet acide.

N° 83. — Sur la constitution de l'acide taririque (suite); par M. A. ARNAUD.

L'acide taririque $CH^3-(CH^2)^{10}-C\equiv C-(CH^2)^4-CO^2H$ se dissout aisément dans l'acide sulfurique concentré froid en donnant par fixation d'une molécule d'eau un acide à fonction cétonique: $CH^3-(CH^2)^{10}-CO-CH^2-(CH^2)^4-CO^2H$, isomère de l'acide cétostéarique décrit par Baruch (1).

Cette préparation est facile et donne des rendements qu'on peut évaluer à 70 0/0 de l'acide taririque mis en œuvre.

J'ai cependant recherché la nature du produit secondaire qui prenait naissance simultanément et j'ai reconnu que c'était un dérivé sulfoné, probablement un acide cétotaririque sulfoné que je me réserve d'étudier ultérieurement.

Pour obtenir l'acide cétotaririque, on dissout une partie d'acide taririque dans cinq parties d'acide sulfurique à 66° Baumé froid. La dissolution se fait avec dégagement de chaleur et de gaz sulfureux et, si l'on opère sur de grandes quantités, il convient de refroidir le mélange dans l'eau glacée. La réaction est terminée après quelques heures, l'acide se colore en jaune plus ou moins foncé suivant qu'on a refroidi avec plus ou moins de soin. On verse alors le liquide sirupeux lentement dans environ dix volumes d'eau

(1) BARUCH, *D. ch. G.*, t. 27, p. 172.

glacée : l'acide cétotaririque se précipite en flocons presque blancs. On fait bouillir pour rassembler le précipité qui se fige promptement par refroidissement, on le sépare du liquide acide, on le presse fortement dans un linge, puis on le lave plusieurs fois à l'eau bouillante.

L'acide cétotaririque est purifié facilement par plusieurs cristallisations dans l'alcool concentré bouillant.

L'acide cétotaririque se présente en petits feuillets blancs nacrés qui fondent à 75° et qui donnent à l'analyse des nombres concordant avec la formule $C^{13}H^{34}O^3$.

Analyse : Subst., $0^{sr},3128$; CO_2 , $0^{sr},832$; H^2O , $0^{sr},325$. — Calculé pour $C^{18}H^{34}O^3$: C. 72.49 ; H, 11.40 — trouvé : C, 72.53 ; H, 11.54.

Il est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool concentré : 100 parties d'alcool à 95° dissolvent à la température de $6^{\circ}5$, $0^{sr},640$ d'acide cétotaririque. Il est très soluble à froid dans l'éther et dans la benzine, beaucoup plus à l'ébullition dans ces dissolvants. Par refroidissement d'une solution benzénique saturée à l'ébullition, l'acide cétotaririque se dépose en beaux cristaux transparents.

Les sels de l'acide cétotaririque présentent des particularités intéressantes. Quelques-uns, comme le cétotarirate acide d'ammonium et le cétotarirate neutre de sodium sont presque insolubles dans l'eau froide, quoique très solubles dans l'eau bouillante. Ils cristallisent facilement et sont très stables.

Le cétotarirate acide d'ammonium se prépare en dissolvant l'acide cétotaririque dans de l'eau bouillante contenant un excès d'ammoniaque ; par refroidissement le sel acide cristallise en fines paillettes brillantes.

Sa composition qui a été fixée par l'analyse correspond à la formule $C^{18}H^{33}AzH^4O^3.C^{18}H^{34}O^3$.

Ce sel, séché à l'air ne s'effleurit pas :

Analyse : Subst., $1^{sr},500$ (ammoniaque normale au $1/10^e$, $23^{cm},43$). — Calculé pour $C^{18}H^{32}AzH^4O^3.C^{18}H^{34}O^3$: AzH^3 , 2.78 — trouvé : AzH^3 , 2.66.

Le cétotarirate de sodium prend naissance d'une manière analogue : il suffit de dissoudre l'acide dans de l'eau bouillante contenant un excès de soude. Le cétotarirate neutre de sodium cristallise par refroidissement. Il est également presque insoluble dans l'eau froide.

Analyse : Subst., $0^{sr},637$; SO^4Na^2 , $0^{sr},141$. — Calculé pour $C^{18}H^{33}NaO^3$: Na, 7.18 ; — trouvé : Na, 7.17.

Le cétotarirate de potassium est au contraire très soluble dans l'eau froide ; le sel acide ne paraît pas se former facilement.

Il est à remarquer que les sels correspondants de l'acide cétostéarique présentent les mêmes particularités d'insolubilité. Ce serait donc là une propriété générale des acides gras cétoniques (1).

L'insolubilité relative de ces cétotarirates peut servir à séparer et à purifier l'acide cétotaririque.

Le cétotarirate de baryum $(C^{18}H^{33}O^3)^2Ba$ peut s'obtenir facilement par double décomposition entre un cétotarirate soluble et un sel de baryum. C'est une poudre blanche insoluble dans l'eau, amorphe et qui chauffée au-dessus de 100° fond en un liquide incolore qui brunit rapidement en se décomposant.

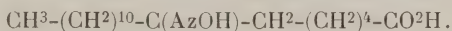
Analyse: Subst., $0^{sr},845$; CO^3Ba , $0^{sr},229$. — Calculé pour $(C^{18}H^{33}O^3)^2Ba$: Ba, 18.78 ; — trouvé: Ba, 18.86.

La fonction cétonique de l'acide cétotaririque peut être mise en évidence par la formation de l'acide cétoxime-taririque, de la manière suivante:

L'acide cétotaririque, dissous dans l'alcool est traité à l'ébullition par la quantité calculée de chlorhydrate d'hydroxylamine en présence d'un excès de soude caustique.

La masse pâteuse restée comme résidu après distillation de l'alcool est dissoute dans l'eau.

La solution, traitée à froid par HCl donne un précipité abondant, floconneux, qu'on enlève par un épuisement à l'éther. Ce dissolvant distillé abandonne une huile incolore qui ne tarde pas à se concréter au froid. C'est l'acide cétoxime-taririque



En appliquant à l'acide cétoxime-taririque la réaction de Beckmann, il y a transposition moléculaire et formation d'acides amidotaririques isomères comme dans le cas de l'acide cétoxime-stéarique (2).

La réaction de Beckmann s'effectue de la façon suivante :

L'acide cétoxime-taririque est dissous à froid dans quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré ; on chauffe ensuite pendant quelques heures au bain-marie, puis, après refroidissement on verse la solution acide dans l'eau glacée.

Le précipité qui se forme est recueilli sur une toile, lavé, pressé

(1) Hasenfratz a déjà décrit les sels de l'acide cétostéarique (*Bulletin du Muséum*, février 1902):

(2) BARUCH, *loc. cit.*

fortement, puis dissous dans l'acide acétique cristallisable bouillant. Par refroidissement, les acides amidés se déposent en fines aiguilles blanches, fusibles à 75-76°, très solubles dans l'alcool froid et dans l'acide acétique bouillant, mais peu solubles à froid dans ce dernier dissolvant. Ces cristaux constituent un mélange de deux corps isomères, ainsi que le prouvent les réactions auxquelles ils donnent lieu et dont il sera question plus loin : du reste, les eaux-mères acétiques fournissent en dernier lieu un produit cristallisé fondant à 77-78°.

Le mélange d'acides amidés, bien purifié par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique bouillant, a été analysé ; les nombres trouvés concordent parfaitement avec la formule $C^{18}H^{35}AzO^3$.

Analyses : I. Subst., 0^{gr},2055 ; CO^2 , 0^{gr},520 ; H^2O , 0^{gr},212. — II. Subst : 0^{gr},499 (ammoniaque normale au 1/10°, 15^{cm},15). — Calculé pour $C^{18}H^{35}AzO^3$: C, 69.00 ; H, 11.18 ; Az, 4.47 — trouvé : C, 69.00 ; H, 11.45 ; Az, 4.25.

D'après leur formation aux dépens de l'acide cétoxime-taririque, ces deux isomères possèdent respectivement les formules suivantes :

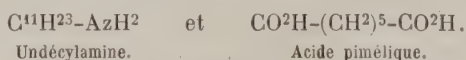


On les dédouble assez facilement en produits plus simples en les chauffant quelques heures en tube scellé à 170° avec huit à dix fois leur poids d'acide chlorhydrique fumant.

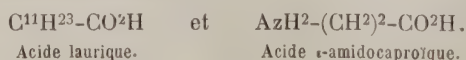
La réaction est très nette et donne de bons rendements ; mais on doit toujours craindre la rupture des tubes scellés, chauffés à cette haute température avec HCl concentré.

Quatre dérivés prennent naissance :

L'acide amidé α donne :



L'acide amidé β donne :



Tous ces corps peuvent être obtenus cristallisés et ont été séparés de la manière suivante :

SÉPARATION DES PRODUITS RÉSULTANT DE L'ACTION DE L'ACIDE
CHLORHYDRIQUE FUMANT SUR LES ACIDES AMIDOTARIRIQUES.

Le contenu des tubes scellés se sépare spontanément par refroidissement en deux parties : une partie solide, surnageante, ressemblant à un corps gras figé, et une partie liquide à peine colorée constituée presque entièrement par l'acide chlorhydrique employé dans la réaction.

On sépare la partie solide A par le filtre et on la traite par de l'eau bouillante, qui dissout une portion de la substance. On agite le tout avec de l'éther jusqu'à épuisement complet; ce dissolvant séparé, lavé, distillé, laisse comme résidu un acide gras fusible vers 33-34°, ne cristallisant pas nettement par refroidissement.

Pour purifier ce corps, on a essayé diverses méthodes, cristallisation dans l'alcool, soit de l'acide, soit des sels de baryum ou de magnésium, ou bien encore, la précipitation fractionnée, mais on n'a pas réussi à faire monter le point de fusion de l'acide au-delà de 37°.

En distillant l'acide fusible à 37° dans un courant de vapeur d'eau, une portion seulement de l'acide est entraînée et possède un point de fusion de 39-40°, se rapprochant beaucoup de celui de l'acide laurique pur.

La faible quantité de matière dont je disposais, ne m'a pas permis de poursuivre plus loin la purification, d'ailleurs suffisante pour identifier le corps avec l'acide laurique.

L'acide purifié, fondu, cristallise bien par refroidissement et a donné à l'analyse des nombres concordant avec la formule $C^{12}H^{24}O^2$.

Analyse : Subst., 0^{gr},3057; CO², 0^{gr},8073; H²O, 0^{gr},3403. — Calculé pour $C^{12}H^{24}O^2$: C, 72.00; H, 12.00 — trouvé : C, 72.01; H, 12.36.

Le corps qui souille l'acide laurique, résultant de la réaction de Beckmann, est un acide gras à poids moléculaire plus élevé que celui de l'acide laurique, ainsi que le montre le dosage de baryum dans le sel préparé avec l'acide brut, la quantité de baryum trouvée étant un peu inférieure à celle qui se rapporterait au laurate de baryum (Ba trouvé 24,8 au lieu de 25,66 calculé pour le laurate de Ba). D'autre part, l'impureté n'est ni un éther, ni un composé chloré, ainsi que je m'en suis assuré.

L'identité de l'acide gras en question avec l'acide laurique est, du reste, suffisamment établie par sa composition élémentaire et ses propriétés, notamment par son entraînement par la vapeur d'eau.

Le second produit, resté en solution dans l'eau après lavage à l'éther, a été obtenu cristallisé en concentrant le liquide aqueux au bain-marie. Par refroidissement, il se forme de belles laines brillantes ressemblant à la cholestérine. C'est le chlorhydrate d'une base que j'ai identifiée avec l'undécylamine $C^{11}H^{23}AzH^2$. Ce chlorhydrate étant insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré et fondant vers 140° , se sépare dans la réaction en tube scellé et vient se mélanger avec l'acide laurique également fondu pour former la masse que l'on retrouve figée par refroidissement.

Le chloroplatinate d'undécylamine a été préparé en précipitant le chlorhydrate en solution aqueuse par un léger excès de chlorure platinique. C'est une poudre jaune, cristallisée, insoluble dans l'eau et répondant à la formule $(C^{11}H^{23}AzH^2.HCl)^2PtCl^4$.

Analyse : Substance, $0^{sr},435$; Pt, $0^{sr},112$. — Calculé pour $(C^{11}H^{23}AzH^2.HCl)^2PtCl^4$: Pt, 25.90 — trouvé : Pt, 25.75.

Le chlorhydrate d'undécylamine $C^{11}H^{23}AzH^2.HCl$ est peu soluble à froid dans l'eau qui le dissout bien à l'ébullition, en donnant des dissolutions savonneuses moussant facilement. Il est aussi excessivement soluble dans l'alcool, même à froid; enfin, il est presque totalement insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré froid; à chaud celui-ci le dissout en assez grandes quantités pour l'abandonner en masse cristalline par refroidissement.

Analyse : Substance, $0^{sr},417\ 24^{cm},70$: Az ($15^\circ 5$ et $754^{mm},5$). — Calculé pour $C^{11}H^{23}AzH^2.HCl$: Az, 6.75 — trouvé : Az, 6.84.

Le chlorhydrate d'undécylamine, traité par les solutions alcalines, fournit l'undécylamine, corps huileux, peu odorant, qui se concrète facilement et qui paraît donner au contact de l'eau un hydrate cristallisé et probablement aussi un carbonate au contact de l'air atmosphérique. L'undécylamine est volatile et entraînable par la vapeur d'eau.

En dissolvant la base dans une solution d'acide oxalique bouillant, on obtient par refroidissement une abondante cristallisation d'oxalate acide d'undécylamine $C^{11}H^{23}AzH^2.C^2H^2O^4$, corps bien cristallisé et très peu soluble dans l'eau froide.

La partie B du contenu des tubes scellés est formée, comme nous l'avons dit, par une solution concentrée d'acide chlorhydrique; en l'épuisant à fond par l'éther, on lui enlève un acide cristallin qui reste comme résidu après distillation du dissolvant.

C'est l'acide *pimélique* $C^7H^{12}O^4$ impur, car il fond à $92-94^\circ$. On le purifie assez facilement en le faisant cristalliser plusieurs fois dans l'eau et dans le benzol, puis une dernière fois dans l'eau. Il se

présente alors en jolis cristaux prismatiques transparents fondant à $104^{\circ},5-105^{\circ}$.

Analyse : Subst., $0^{\text{gr}},276$; CO_2 , $0^{\text{gr}},532$; H_2O , $0^{\text{gr}},189$. — Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}_4$: C, 52.50; H, 7.50 — trouvé : C, 52.56; H, 7.60.

Le liquide acide déjà épuisé par l'éther est concentré à basse température en-dessous de 50° , puis finalement dans le vide en présence de chaux vive.

Bientôt le liquide sirupeux cristallise confusément : c'est le chlorhydrate d'un acide amidé qui se dépose. Ce sel fort soluble dans l'eau et autres dissolvants usuels, est très difficile à purifier.

J'ai préparé l'acide amidé libre en traitant le chlorhydrate par l'oxyde d'argent humide en dissolution aqueuse bouillante; le liquide filtré a été débarrassé par H_2S de l'argent tenu en dissolution, puis concentré à consistance sirupeuse; enfin, abandonné un certain temps dans le vide sec, il fournit une masse cristallisée en fines aiguilles blanches. C'est l'acide amidé. On le purifie en le traitant à froid par de petites quantités d'alcool méthylique, puis en l'essorant sur une plaque de porcelaine déglourdie.

Ce corps retient l'eau avec une grande énergie. Ainsi, séché d'abord dans le vide sec pendant plusieurs jours, puis pendant 15 heures à $100-105^{\circ}$, il perd encore de l'eau par une nouvelle dessiccation à 105° d'une durée de 12 heures; mais comme alors il commençait à se colorer légèrement à la surface, l'analyse en a été faite.

Les nombres trouvés conduisent à la formule $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{AzO}^2$ qui est celle d'un acide amido-caproïque, c'est-à-dire d'une leucine.

Analyse : (I) Subst., $0^{\text{gr}},202$; CO_2 , $0^{\text{gr}},4005$; H_2O , $0^{\text{gr}},185$ — (II) Subst., 0.343; (ammoniaque normale au dixième), $28^{\text{cc}},18$. — Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{AzO}^2$: C, 54.96; H, 9.92; Az, 10.69 — trouvé : C, 54.10; H, 10.17; Az, 10.27.

Cet acide est l'acide ε -amido-caproïque $\text{AzH}^2\text{-(CH}_2\text{)}^5\text{-CO}^2\text{H}$, déjà décrit par Gabriel (1) qui l'a obtenu comme dérivé de la butylphtalimide bromée.

L'acide ε -amido-caproïque fond peu nettement à $200-202^{\circ}$ en se décomposant rapidement.

En résumé, l'acide cétotaririque donne un acide cétoxime-taririque qui, par transposition moléculaire, fournit deux acides amidés isomères. Par dédoublement de ceux-ci, on obtient quatre dérivés cristallisés : l'undécylamine, l'acide pimélique, l'acide laurique et l'acide ε -amidocaproïque.

(1) GABRIEL und MAASS, *D. ch. G.*, t. 32, p. 1266.

Ces transformations successives confirment pleinement la formule de constitution que j'ai déjà admise, d'après les produits d'oxydation pour l'acide taririque $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)^{10}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)^4\text{CO}_2\text{H}$, formule de laquelle découlent celles que j'ai été amené à donner aux différents corps que j'ai isolés et que je viens d'étudier ici.

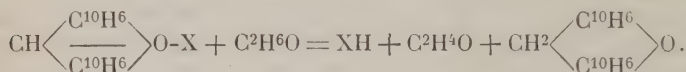
N° 84. — Sur la nature et les propriétés des corps formés dans l'action du chloroforme sur le naphthol β ;
par **M. R. FOSSE.**

Les corps formés dans cette réaction offrent un vif intérêt, leur nature et leurs propriétés ont été inexactement interprétées ; des recherches, poursuivies durant plusieurs années, nous ont montré qu'ils possèdent avec des formules différentes de celles attribuées, des propriétés curieuses et nouvelles pour les substances non azotées.

Ces propriétés ne sont pas particulières aux corps que nous avons étudiés, plusieurs d'entre elles pourront être formulées comme lois de la série xanthénique et sans doute pyranique. C'est ce que nous nous réservons d'établir, dans un prochain travail par un grand nombre d'exemples.

Certains de nos dérivés halogénés, bien que dépourvus d'azote (1), se conduisent comme des bases avec plusieurs réactifs des alcaloïdes, sels de mercure, de platine, etc. Citons comme exemple le chlorure double $\text{PtCl}_4 + 2\text{C}^{21}\text{H}^{13}\text{OCl}$. La ressemblance de ces corps avec les bases, est si grande qu'un savant ayant négligé la recherche de l'azote, les a décrits comme des sels d'amine.

Ces mêmes corps oxydent l'alcool en aldéhyde, donnent de l'hydracide et régénèrent le carbure correspondant d'après :



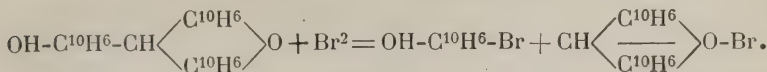
Cette réaction nouvelle, non signalée jusqu'ici pour les matières sans azote, est comparable, abstraction faite de cet élément, à la réaction de l'alcool sur les sels de diazoïque :



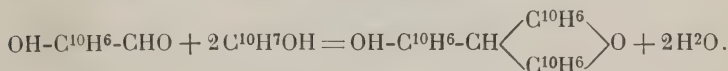
Une substance dérivée du trinaphtylméthane : le naphtylol-

(1) Des propriétés basiques de l'oxygène ont été mises en lumière par : Friedel, A. Baeyer, E. Fischer, Collie et Tickle, Perkin, Werner, Bülow.

dinaphtoxanthène $\text{OH-C}^{10}\text{H}^6\text{-CH}\langle\begin{smallmatrix}\text{C}^{10}\text{H}^6 \\ \text{C}^{10}\text{H}^6\end{smallmatrix}\rangle\text{O}$, peut dégrader facilement sa molécule, en présence du brome, en une molécule naphthalénique et une molécule dinaphtylméthanique d'après :



Or ce dérivé trinaphtylméthanique s'obtient en condensant l'aldéhyde oxynaphtoïque avec le β -naphtol d'après :

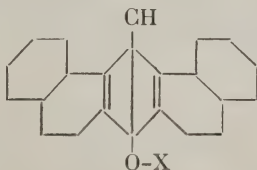


On voit que, par l'action successive de l'aldéhyde oxynaphtoïque sur le naphtol β et par celle du brome sur le corps résultant, on a pu remplacer indirectement dans $\text{OH-C}^{10}\text{H}^6\text{-CHO}$ le groupement fonctionnel (CHO) par 1 atome de brome. Cette réaction nouvelle de substitution d'un atome monovalent au groupement (CHO), vérifie également la formule de constitution de l'aldéhyde oxynaphtoïque. Le bromonaphtol obtenu étant bromo-1-naphtol 2, l'aldéhyde est méthanal-1-naphtylol 2.

Enfin, l'étude des dérivés trihalogénés du dinaphtoxanthène montre l'insuffisance de la bivalence de l'oxygène pour la représentation des formules de ces corps et s'accorde avec la tétravalence de l'oxygène admise d'abord par MM. Collie et Tickle pour la représentation des sels de diméthylpyrone, puis, par d'autres savants.

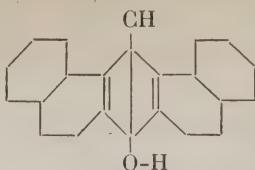
Le premier, j'ai établi qu'un corps de la série du xanthène, le dinaphtoxanthidrol, traité par les hydracides se transforme intégralement, par perte d'eau, en dérivés monohalogénés. Ces corps fortement colorés et magnifiquement cristallisés, oxydent l'alcool en aldéhyde et se conduisent comme de véritables hypochlorites ou bromites.

Pour les représenter, sur l'inspiration de M. Haller, nous avons adopté la formule suivante :

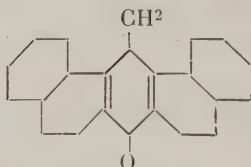


qui explique l'action oxydante sur l'alcool, et nous les consi-

dérons comme des hypochlorites ou bromites de la base dinaphtoxanthène :

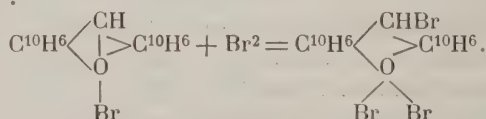


tantomérique de :

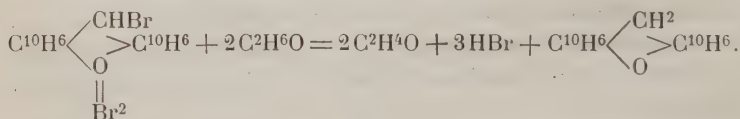


Ce sont les analogues des chlor- et brom- amines $\text{R} > \text{Az}-\text{Cl}$, considérées comme des hypochlorites ou hypobromites d'amines.

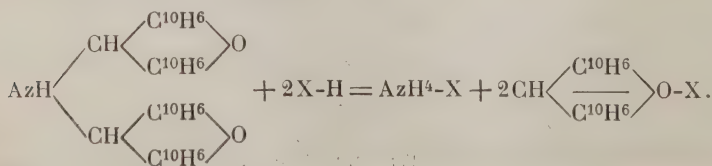
Si la formule proposée est fondée, ces corps doivent pouvoir encore fixer 2 atomes d'halogène en rompant la liaison échangée entre le carbone et l'oxygène pyranique; l'expérience montre, que si l'on ajoute 2 atomes de brome à l'hypobromite de dinaphtoxanthonium, on obtient un dérivé tribromé formé sans dégagement d'HBr :



Les atomes de brome sont bien sur l'oxygène et le carbone gras, puisque l'alcool bouillant les élimine, d'après une réaction toute semblable à celle signalée pour l'hypobromite :



Très curieuse et imprévue, est, encore, l'action des hydracides sur l'amine du dinaphtoxanthène, qui se scinde en sel d'ammonium et dérivé monohalogéné d'après :

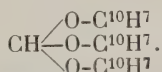


A notre connaissance, la littérature chimique n'offrait pas de semblable exemple de décomposition d'amine à basse température.

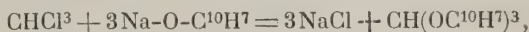
I. — Action du chloroforme sur le naphtol β .

Nous avons été conduit à l'étude de cette réaction de la façon suivante :

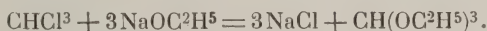
Nous nous étions proposés de préparer l'orthoformiate trinaphtylique inconnu, de formule :



Ce corps devait se former par double décomposition entre une molécule de chloroforme et 3 molécules de naphtolate alcalin d'après :



équation analogue à celle de la formation de l'orthoformiate d'éthyle ou éther de Kay :



Nous pensions obtenir l'orthoformiate trinaphtylique, étant donné que le β -naphtol se conduit souvent comme un alcool et que les alcools donnent facilement des orthoformiates.

La réaction tentée en chauffant, en tubes clos à 150° , les quantités théoriques des substances, en solution alcoolique, nous a conduit à des résultats différents.

Au lieu du trioxynaphtylméthane $\text{C}^{31}\text{H}^{22}\text{O}^3$, nous avons isolé, à côté d'autres substances, un corps de formule $\text{C}^{31}\text{H}^{20}\text{O}^2$.

En opérant avec une molécule de chloroforme pour 3 de soude, la réaction finale était franchement acide et l'acidité due à de l'acide formique. A l'ouverture, des tubes on a constaté un peu de pression, causée par de l'oxyde de carbone, les parois étaient tapissées de NaCl et de longues aiguilles fondant vers 200° , mesurant parfois plusieurs centimètres de long; la solution alcoolique contenait du naphtol inaltéré, de l'aldéhyde oxynaphtoïque, de l'acide formique et des matières résineuses.

En employant plus de 3 molécules de soude pour une de chloroforme, de façon que la réaction finale fût alcaline, nous avons obtenu un rendement beaucoup plus faible du corps en aiguilles et un deuxième corps directement cristallisé, d'apparence cubique,

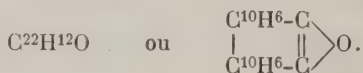
insoluble dans les lessives alcalines et la plupart des dissolvants, se décomposant, au bloc Maquenne, vers 265°.

La solution mère, traitée par l'eau a fourni un précipité, dont une partie soluble à chaud dans les alcalis dilués, est formée de naphtol et d'aldéhyde oxynaphtoïque et l'autre partie insoluble est identique au corps d'apparence cubique. Ceci nous a donné une remarque intéressante, utilisée dans la suite du travail, à savoir que le corps d'apparence cubique, insoluble à chaud et à froid dans les solutions aqueuses d'alcali et dans l'alcool, est très soluble, à froid, dans les solutions alcooliques d'alcali, d'où l'addition d'eau le précipite inaltéré.

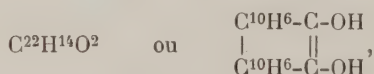
Le corps d'apparence cubique, obtenu en présence d'un excès d'alcali, convenablement purifié par cristallisation dans le nitrobenzène, puis dans l'acétone, analysé et cryoscopé m'a conduit très exactement à la formule $C^{31}H^{20}O^2$ qui diffère de celle de l'orthoformiate désiré $C^{31}H^{22}O^3$, par une molécule d'eau, en moins.

J'ai été fort surpris de m'apercevoir que ce corps paraissait identique à un de ceux obtenus par Rousseau, dans l'action du chloroforme, à 60°, au réfrigérant à reflux sur le β -naphtolate de sodium dilué, et auquel ce savant a assigné la formule $C^{22}H^{14}O$.

Le corps en aiguilles, cristallisé plusieurs fois dans le benzène se présente en beaux prismes groupés, incolores, fondant à 201° et auxquels l'analyse, la cryoscopie assignent la formule $C^{21}H^{14}O$. J'ai reconnu que ce corps était identique à celui décrit par Rousseau, comme possédant la formule :



La formule d'une troisième substance :



m'a paru aussi inexacte que les précédentes.

J'ai repris le travail de ce chimiste, en suivant autant que possible son mode opératoire, pour obtenir les mêmes substances et en établir la véritable nature.

Action du chloroforme sur le naphtol à 60°. — Rousseau a le premier appliqué la réaction de Reimer et Tiemann au β -naphtol et découvert l'aldéhyde correspondant $OH-C^{10}H^6-COH$. A une solution chauffée à 60° de 30 gr. de β -naphtol et 45 gr. de soude

dans 250 cc. d'eau, il ajoutait peu à peu 40-50 gr. de chloroforme. La liqueur d'abord bleue vire au bleu verdâtre et finalement au brun rougeâtre. Après 4 heures, il distillait l'excès de chloroforme, acidulait par HCl le contenu du ballon, puis entraînait, par la vapeur d'eau, un corps, qui, cristallisé dans l'essence de pétrole, fond à 77° : c'est l'aldéhyde oxynaphtoïque. Il avait remarqué, à la fin de la réaction, un dépôt considérable, constitué en partie par la combinaison sodique de l'aldéhyde, et par une autre substance insoluble dans les dissolvants ordinaires. Il néglige alors l'étude de l'aldéhyde, continuée par Kauffmann, pour s'attacher à celle du produit insoluble qui l'accompagne, il cherche les meilleures conditions de rendement et s'arrête aux proportions suivantes :

Dans un grand ballon, muni d'un reflux, il introduit 300 gr. de naphтол, 200 gr. de soude, 4 litres d'eau, chauffe au B.-M. à 60°, puis introduit peu à peu 200 gr. de chloroforme. Le liquide se colore en bleu, puis en vert, finalement en jaune verdâtre et en même temps se forme un dépôt jaunâtre. Quand la couleur jaune est atteinte, il ajoute par petites portions 100 gr. de chloroforme et 150 gr. de soude. Il chauffe encore 1 heure, distille l'excès de chloroforme, essore à la trompe, lave le précipité, à l'eau bouillante, qui dissout la combinaison sodique de l'aldéhyde, à l'alcool bouillant, qui enlève une résine, et obtient ainsi une poudre d'un blanc-gris, qu'il rend tout à fait blanche par un dernier lavage à l'éther et à la benzine.

Rousseau regarde ce produit amorphe comme suffisamment pur pour la préparation des dérivés, il le croit presque uniquement composé de binaphtylène-glycol, mêlé d'un peu de l'anhydride correspondant et de binaphtylène-alcool.

Les produits formés dans cette réaction peuvent se diviser en deux groupes.

Dans le premier, les substances solubles dans les lessives alcalines diluées, comprenant : l'aldéhyde oxynaphtoïque et une résine renfermant 48 0/0 d'O. Dans le deuxième, les corps insolubles dans les alcalis aqueux, comprenant :

1° Le glycol $C^{22}H^{14}O^2$, qui constituerait les $\frac{4}{5}$ environ de la masse ;

2° L'éther du glycol $C^{22}H^{12}O$;

3° L'alcool monoatomique $C^{22}H^{14}O$

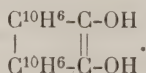
4° Une résine riche en carbone.

Nous laisserons de côté l'étude des deux résines et celle de l'aldéhyde oxynaphtoïque, qui a été l'objet d'un précédent travail,

publié par nous au *Bulletin de la Société* (t. 25, p. 371), pour étudier successivement : le glycol, l'éther du glycol, le monoalcool et leurs dérivés.

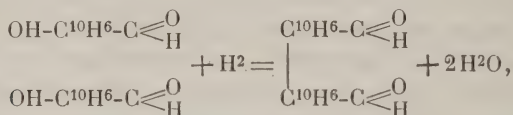
Nous avons réussi à reproduire par la synthèse tous ces corps et leurs dérivés, ce qui, incontestablement, établit leur véritable nature.

II. — Sur le prétendu binaphtylène-glycol.



Ce corps serait engendré de la façon suivante :

1° Deux molécules d'aldéhyde oxynaphtoïque



perdraient sous une influence réductrice leurs deux OH phénoliques à l'état d'eau ; les deux molécules naphthaléniques se souderaient, par les deux atomes de carbone ayant une valence non satisfaite et produiraient un dérivé du binaphtyle ;

2° Les deux fonctions aldéhyde se transformeraient en deux fonctions alcool tertiaire, et enfin les deux atomes de carbone aldéhydiques, devenus les supports des deux OH alcool tertiaire, échangeraient une double liaison.



Comment Rousseau explique-t-il l'élimination si facile à 60° d'un OH phénolique ?

Une partie du naphtol ou de l'aldéhyde oxynaphtoïque en solution alcaline absorbe de l'oxygène en se résinifiant et « cette oxydation profonde d'une partie des produits de la réaction s'accompagne d'une action réductrice inverse qui donne naissance à l'alcool ». Pour expliquer ce double phénomène de réduction et d'oxydation, l'auteur admet, en somme, que la soude en solution aqueuse agit comme les alcalis en solution alcoolique sur les aldéhydes, dont une molécule s'oxyde et l'autre se réduit. C'est la

réaction classique de Cannizaro, mais tandis que dans celle-ci il n'y a qu'une réduction facile, la transformation d'un aldéhyde en alcool, transformation qui peut être obtenue à froid par tous les réducteurs, Rousseau fait produire à cette réduction un résultat, qui exige toujours des réactifs énergiques. agissant à des températures incomparablement plus élevées que celle de 60°, à laquelle prend naissance le corps.

Pour remplacer par H, un OH phénolique il faut recourir à la méthode d'hydrogénation par l'acide iodhydrique de M. Berthelot, ou distiller le phénol sur la poudre de zinc ou la chaux sodée, à température élevée. Rousseau reconnaît que l'OH du phénol ordinaire est très stable, mais il pense qu'il n'en est pas de même de l'OH du naphthol. Tandis que, contrairement aux données de Laurent et Hoffmann, il est impossible, à la température de 360°, de substituer le groupement AzH^2 à OH dans le phénol, ainsi que l'a établi M. Berthelot (1), on sait qu'il est facile de transformer, par AzH^3 , les naphthols en naphtylamines, d'après les expériences de Holdmann.

Enfin l'éthérification du naphthol- β , qui, par l'acide sulfurique se transforme en oxyde de naphthyle, est encore pour Rousseau un argument en faveur de l'élimination facile d'un OH naphtholique et il conclut : « les naphthols, bien que présentant les allures générales des phénols, s'en distinguent par la facilité avec laquelle leur oxhydrile s'élimine dans des réactions variées. »

Pour établir la nature binaphtylique de son glycol, ce chimiste s'appuie sur une réaction pyrogénée. Le glycol intimement mélangé à de la chaux sodée est d'abord chauffé, au bain d'huile à 300-330°, il se forme sur le col de la cornue des aiguilles fus. à 188°, qu'il considère comme étant la binaphtylène cétone $C^{10}H_6 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CO$; puis le résidu de la cornue est chauffé *au rouge* dans un tube à combustion, il se forme un sublimé jaune rougeâtre qui, purifié, fond à 204-205° et donne un picrate fondant à 196°.

Les propriétés du corps obtenu correspondent, d'après Rousseau, à celles de l'isodinaphtyle, préparé par Watson Smith, en faisant passer des vapeurs de naphthaline dans un tube chauffé au rouge; il en résulte que le binaphtylène glycol contient le squelette binaphtyle.

De cette réaction de la chaux sodée il tire même une conclusion

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 315.

sur la constitution de ce binaphtyle. Comme le binaphtylène-glycol est formé d'après



Il s'ensuit, d'après le même chimiste, que le binaphtyle obtenu, qui est l'isodinaphtyle, dont la constitution à ce moment n'était pas sûrement établie, ne peut être qu'un dérivé β - β .

Pour affirmer que le produit de l'action de la chaux sodée sur le glycol est un binaphtyle, l'auteur n'en a point fait l'analyse et s'est contenté des points de fusion de ce corps et de son picrate, constantes physiques, qui, d'ailleurs, sont assez différentes de celles attribuées au binaphtyle de Smith et à son picrate.

Point de fusion.

Isodinaphtyle de Smith.....	187°
Picrate de Smith.....	184-185°
Binaphtyle de Rousseau.....	204-205°
Picrate de Rousseau.....	196°

Admettons, ce qui n'est pas démontré, que le glycol de Rousseau chauffé au rouge avec la chaux donne du binaphtyle, il n'en résultera point que le glycol possède la structure binaphtylique, car, à la température du rouge, où se fait la réaction, la naphthaline et le naphtol peuvent donner du binaphtyle.

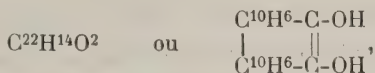
D'ailleurs, les résultats sont tout à fait différents si on remplace la chaux sodée par la poudre de zinc. En distillant du prétendu glycol, mêlé à de la poussière de zinc, j'ai obtenu un mélange de naphthaline et de naphtol sans trace de binaphtyle.

Contrairement aux affirmations de Rousseau, le prétendu binaphtylène-glycol ne constitue pas les 4/5 des produits insolubles de la réaction, quand on opère à 60° avec les proportions données par lui. Dans ces conditions on n'obtient presque exclusivement que du prétendu monoalcool. Ce n'est qu'en faisant la réaction, au voisinage de 50°, que nous avons pu obtenir un assez bon rendement en prétendu binaphtylène-glycol, toujours accompagné d'une notable proportion de monoalcool.

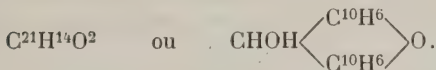
Pour purifier le glycol, Rousseau le dissout plusieurs fois dans l'éther, mais le produit qu'il obtient est fort impur, l'analyse lui a fourni les nombres suivants : C, 86.01, 86.21 et 85.94 ; H, 4.65, 4.63 et 4.60 — théorie pour $\text{C}^{22}\text{H}^{14}\text{O}^2$: C, 85.16 ; H, 4.51.

Pour obtenir ce corps parfaitement pur, nous épuisons par de la potasse alcoolique, le produit insoluble de la réaction (faite à 50°), lavé préalablement à l'eau bouillante, à l'alcool chaud et séché. Le prétendu glycol est insoluble, tandis que le prétendu monoalcool se dissout; on lave le résidu à l'eau bouillante, on le sèche rapidement à la plus basse température possible et par cristallisation dans l'éther, on obtient de beaux prismes incolores, rougissant superficiellement à l'air et fondant à 145°.

Ce corps ne possède pas la formule



mais



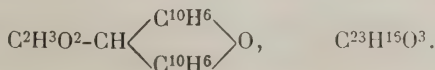
ce n'est pas un binaphtylène-glycol mais un dinaphto-xanthydrol.

Nous démontrons la nature de ce corps; par son analyse, celle de son dérivé acétique; par son identité et celle de son dérivé acétylé avec le xanthydrol synthétique et son dérivé acétique; par son identité de propriétés avec celles du xanthydrol synthétique; par la formation d'un picrate identique à celui du xanthydrol synthétique.

Ce corps, cristallisé dans l'éther, séché dans le vide ou à basse température, fondant à 145° après dessiccation, a fourni à l'analyse : matière, 0^{gr},1701; CO², 0^{gr},526; H²O, 0^{gr},072 — trouvé : C, 84.33; H, 4.70 — théorie : C, 84.56; H, 4.69.

Action de l'anhydride acétique. — Quand on traite le produit brut de l'action du chloroforme sur le naphtol-β, sommairement purifié ou plutôt décoloré, comme le faisait Rousseau, par l'anhydride acétique, à l'ébullition, pendant une heure, on obtient une solution violet foncé; celle-ci, décomposée par l'eau, abandonne une matière pâteuse, qu'on sèche parfaitement, et qu'on reprend par le benzène bouillant, il reste une matière insoluble qui est l'acétate du prétendu monoalcool, tandis que la solution benzénique refroidie abandonne un corps cristallisé fondant à 192°. Par de nouvelles cristallisations, dans l'alcool, le point de fusion atteint 194°.

Ce corps est un dérivé acétique du xanthydrol et répond à la formule

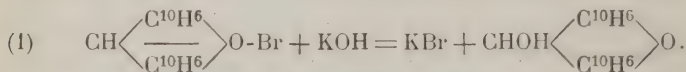


Analyse : (I) matière, 0^{gr},1921 ; CO², 0^{gr},57 ; H²O, 0^{gr},0844. — (II) matière, 0^{gr},1747 ; CO², 0^{gr},519 ; H²O, 0^{gr},0749 — trouvé : C, 80.92 et 81.02 ; H, 4.88 et 4.76 — théorie : C, 81.17 ; H, 4.70.

Rousseau a trouvé : C, 79,44 ; H, 4.88 ; — la théorie pour C²²H¹²(CO²CH³)² exige : C, 79.19 ; H, 4.56.

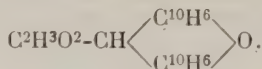
III. — Sur le dinaphtoxanthrol.

Pour faire la synthèse de ce corps nous sommes partis du dérivé monobromé du dinaphtoxanthène $\text{CH} \left\langle \frac{\text{C}^{10}\text{H}_6}{\text{C}^{10}\text{H}_6} \right\rangle \text{O-Br}$ que nous avons traité par la potasse alcoolique. L'hypobromite de dinaphtoxanthoxonium, sec et pulvérisé, est trituré avec une solution alcoolique de potasse, il perd sa couleur rouge et se transforme en une matière blanc jaunâtre, qu'on lave à l'eau chaude, sèche à basse température et fait cristalliser dans l'éther. On obtient ainsi de beaux prismes incolores rougissant à l'air, fondant à 145°. Sa formation a eu lieu d'après



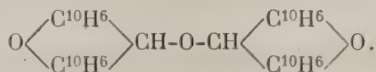
Analyse : (I) matière, 0^{gr},2002 ; CO², 0^{gr},6195 ; H²O, 0^{gr},0852 ; (II) matière, 0^{gr},2254 ; CO², 0^{gr},6981 ; H²O, 0^{gr},0981 — trouvé : C, 84.39 et 84.46 ; H, 4.72 et 4.83 — théorie : C, 84.56 ; H, 4.69.

Action de l'anhydride acétique. — Le xanthrol, traité par l'anhydride acétique bouillant, donne une solution violette, qui, traitée comme il a été dit plus haut, fournit un corps cristallisé fondant à 194°. C'est la combinaison acétique du xanthrol répondant à la formule



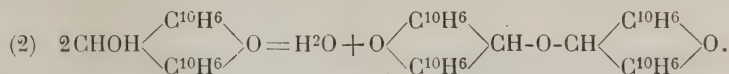
Analyse : matière, 0^{gr},1705 ; CO², 0^{gr},507 ; H²O, 0^{gr},074 — trouvé : C, 81.09 ; H, 4.82 — théorie : C, 81.17 ; H, 4.70.

Oxyde de bis-dinaphtoxanthène



— Lorsqu'on chauffe le xanthrol au bloc Maquenne, on le voit fondre à 145° puis se solidifier à une température plus élevée et

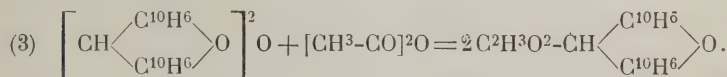
londre à nouveau vers 250°. Lorsqu'on prend le point de fusion très lentement de façon que la température soit maintenue, un certain temps, au-dessous de 145°, la substance ne fond plus que vers 250°; un séjour trop prolongé à l'étuve produit le même résultat. Le dinaphto-xanthidrol a perdu une molécule d'eau pour donner son éther oxyde, l'oxyde de bis-dinaphto-xanthène



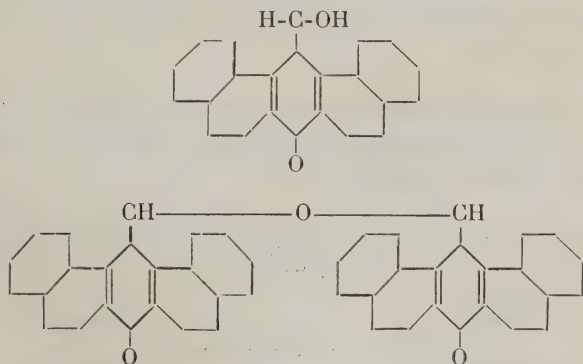
L'analyse et la cryoscopie vérifient cette transformation : matière, 0^{gr},1747; CO₂, 0^{gr},5574; H₂O, 0^{gr},072. — Trouvé : C, 87.01; H, 4.57 — théorie : C, 87.19; H, 4.49.

Cryoscopie : matière, 1^{gr},0202; nitrobenzène, 59^{gr},45; abaissement, 0°,22. — Trouvé : M=569 — théorie pour $[\text{CH} \begin{array}{c} \text{C}^{10}\text{H}_6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}]^2\text{O}$: M=578.

Traité par l'anhydride acétique, ce corps se transforme en dérivé acétylé comme le xanthidrol d'après :

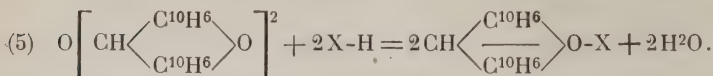
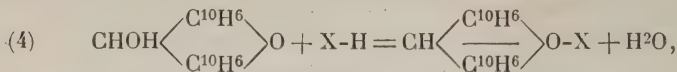


Les formules du dinaphtoxanthidrol et de son anhydride dérivent de celles du dinaphtoxanthène et sont représentées par :



Le dinaphto-xanthidrol, obtenu dans l'action du chloroforme sur le naphtol, le dinaphto-xanthidrol synthétique et son anhydride, traités par les hydracides fumants à 100° (HCl ou HBr) fournissent une solution rouge sang, d'où cristallise par refroidissement, en

beaux cristaux rouges, le monochloro ou bromo-dinaphtoxanthène que nous considérons, on en connaîtra plus loin les raisons, comme l'hypochlorite ou bromite de dinaphtoxanthoxonium, formé d'après :



Pour compléter d'identifier le prétendu binaphtylène-glycol au xanthidrol, nous avons préparé une combinaison picrique, identique dans les 2 cas.

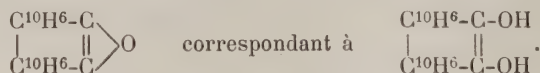
A une molécule de prétendu binaphtylène-glycol et à une molécule de xanthidrol en solutions benzéniques distinctes, on ajoute 2 molécules d'acide picrique en solution dans le benzène ; il se forme, dans les deux cas, un précipité rouge très vif, remarquable par son éclat et son peu de solubilité. Le picrate obtenu est identique dans les deux cas, il fond avec décomposition dans le même intervalle de température de 205 à 211° au bloc Maquenne.

L'identité du prétendu binaphtylène-glycol avec le dinaphtoxanthidrol est encore établie par l'identité des réactions et l'identité des dérivés.

Nous allons montrer que les dérivés du prétendu binaphtylène-glycol ne sont autre chose que les dérivés du dinaphtoxanthène. Etablissons d'abord que l'anhydride du glycol est en réalité le dinaphtoxanthène.

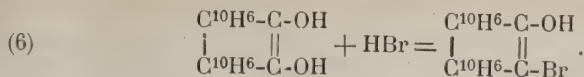
II. — *Anhydride et éthers d'hydracides du prétendu binaphtylène-glycol; dinaphtoxanthène, hypochlorite et bromite de dinaphtoxanthoxonium.*

Sous le nom d'anhydride ou d'éther du binaphtylène-glycol, Rousseau décrit un corps auquel il attribue la formule $\text{C}^{22}\text{H}^{12}\text{O}$

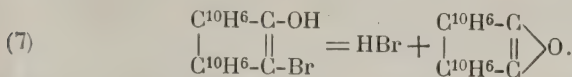


Il accompagnerait en petite quantité les produits de la réaction du chloroforme sur le naphthol β , mais il se formerait surtout par l'action de l'alcool bouillant sur les éthers chlorhydrique ou bromhydrique du glycol.

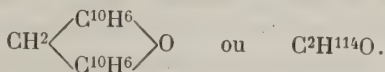
L'action de l'acide bromhydrique fumant sur le glycol produirait un éther bromhydrique :



Cet éther, traité par l'alcool bouillant, perdrait simplement HBr et donnerait naissance à l'anhydride :



Le corps, considéré comme l'anhydride du binaphtylèneglycol de formule $\text{C}^{22}\text{H}^{12}\text{O}$, est en réalité l'anhydride du dinaphtolméthane $\text{CH}^2 \begin{array}{c} \text{C}^{10}\text{H}^6\text{-OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^{10}\text{H}^6\text{-OH} \end{array}$, c'est-à-dire le dinaphtopyrane ou dinaphtoxanthène



L'analyse a fourni à Rousseau : C, 89.81 et 89.66; H, 4.68 et 4.87 — théorie pour $\text{C}^{22}\text{H}^{14}\text{O}$: C, 90.41; H, 4.11.

Nous avons trouvé : matière 0^{gr},2052; CO_2 , 0^{gr},6735; H_2O , 0^{gr},0915; mat. 0^{gr},3901; CO_2 , 1^{gr},2764; H_2O , 0^{gr},1739; mat. 0^{gr},1874; CO_2 , 0^{gr},6131; H_2O , 0^{gr},086 — trouvé : C, 89.50, 89.25, 89.28; H, 4.95, 4.95, 5.10 — théorie : C, 89.36; H, 4.96.

Le corps de Rousseau est identique au dinaphtoxanthène; pour les comparer nous avons préparé cette dernière substance en partant de l'aldéhyde formique et du naphtol β .

Le dinaphtoxanthène a été obtenu par Wolf (*D. ch. G.*, t. 26, p. 84) en traitant à 110°, par POCl_3 , le dinaphtolméthane en solution dans le toluène. Le β -dinaphtolméthane lui-même avait été obtenu, par Hosaens (*D. ch. G.*, t. 25, p. 3214), en chauffant le β -naphtol en solution acétique avec la formaldéhyde.

Manasse (*D. ch. G.*, t. 27, p. 2412) obtient le dinaphtolméthane en traitant, à froid, 2 molécules de β -naphtol, en solution sodique, par une molécule de formaldéhyde en solution à 40 0/0; ce dernier mode d'action de CH_2O sur les phénols en solution alcaline conduit, en général, à la production d'alcools-phénols; pour le β -naphtol, il y a exception et formation de la combinaison sodique du dinaphtolméthane.

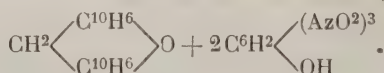
M. Delépine, dans son intéressante étude sur les acétals de phénols (*Annales de Chimie*, juillet-août, 1901, t. 23), donne une

préparation du dinaphtolméthane, obtenu directement cristallisé par l'action du méthylal sur le naphтол β, en présence de 1 à 2 gouttes d'HCl.

Nous préparons rapidement et d'un seul coup le dinaphtoxanthène en faisant passer un courant d'HCl dans une solution acétique de 2 molécules de naphтол, tenant en suspension 1 molécule de trioxyméthylène; le contenu du ballon se prend en une masse cristalline de dinaphtolméthane; on porte à l'ébullition la solution acétique surmontée d'un réfrigérant et on continue à faire passer HCl, le dinaphtolméthane perd une molécule d'eau, se transforme en dinaphtoxanthène qui, quoique fort peu soluble dans l'acide acétique chaud, se dissout en une solution rouge sang, grâce à HCl, avec lequel il contracte une combinaison plus soluble et peu stable. Lorsque tout est entré en solution, on chauffe encore une heure, on distille l'acide acétique, on traite par la soude chaude le résidu de la distillation, on chauffe jusqu'à décoloration de la masse, on lave, on sèche et par cristallisation dans le benzène, on obtient de belles aiguilles groupées fondant à 201°. L'anhydride du glycol de Rousseau cristallise également du benzène en aiguilles groupées, fondant à 201°.

Nous confirmons encore cette identité par l'obtention d'un picrate identique. Si à une solution benzénique chaude d'anhydride du prétendu glycol ou de dinaphtoxanthène, on ajoute une solution benzénique d'acide picrique, il se forme une coloration rouge et il se dépose un picrate de même couleur, qui, recristallisé, fond dans les deux cas, en tube étroit, vers 173°, en noircissant.

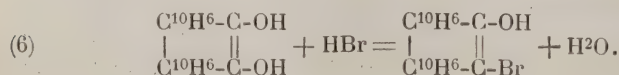
Le dosage d'azote dans l'un d'eux conduit à la formule



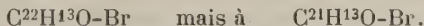
Analyse : matière, 0^{gr},4156; azote, 43^{cc},8; $t = 16$; $p = 740$. — trouvé : Az, 11,9 — théorie : Az, 11,3.

Voyons, maintenant, qu'elle est la nature des éthers chlorhydrique et bromhydrique du prétendu binaphtylène-glycol ?

Rousseau a constaté que le prétendu glycol traité par l'acide bromhydrique bouillant fournit une solution rouge sang, qui laisse cristalliser, par refroidissement, des paillettes rouges à reflets verts, formées d'après l'équation

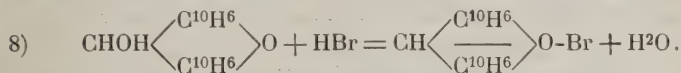


Le produit de l'action d'HBr, sur le prétendu glycol, a été cristallisé dans l'acide acétique chaud; les cristaux formés, pulvérisés et séchés dans le vide au bain-marie, ne correspondent pas à la formule



L'analyse a donné : matière, 0^{gr},311; CO², 0^{gr},7936; H²O, 0^{gr},1035; matière, 0^{gr},412; AgBr, 0^{gr},213. — Théorie : C, 69.80; H, 3.60; Br, 22.16 — trouvé : C, 69.59; H, 3.69; Br, 21.99.

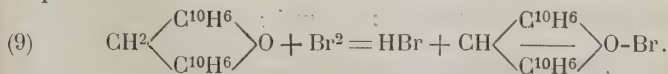
Nous avons vu que le prétendu glycol n'est autre chose que le dinaphtoxanthidrol; l'action d'HBr doit se formuler non pas d'après (6) mais suivant (8).



Le produit de l'action d'HBr sur le prétendu glycol, c'est-à-dire sur le dinaphtoxanthidrol est le même que le produit de l'action d'HBr sur le dinaphtoxanthidrol synthétique et du brome sur le dinaphtoxanthène.

Si, à de l'acide bromhydrique fumant, chauffé au bain-marie, on ajoute du dinaphtoxanthidrol synthétique, fondant à 145°, ce dernier fournit une solution rouge sang, qui, par refroidissement, abandonne de magnifiques aiguilles, rouges à reflets verts, identiques au produit précédent. Ce dérivé, cristallisé dans l'acide acétique et séché dans le vide, fond de 218 à 220°, précipite par le chlorure et bromure de Hg, par les sels de platine, par l'acide picrique; traité par l'alcool bouillant, il fournit une matière blanche, qui, cristallisée dans le benzène, fond à 201° et donne un picrate rouge fusible en tube étroit vers 173°.

Action du brome sur le dinaphtoxanthène. — Dans un ballon, muni d'un reflux, contenant une molécule de dinaphtoxanthène en solution dans du bromoforme chaud, on introduit goutte à goutte une molécule de brome, il se forme une coloration et un précipité rouge avec dégagement d'HBr. Le bromoforme est distillé dans le vide et le contenu rouge du ballon dissous dans l'acide acétique bouillant; par refroidissement, on obtient de beaux prismes, rouge-foncé, à reflets verts, de bromodinaphtoxanthène, formé d'après :



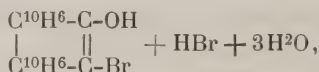
On peut également préparer ce corps en dissolvant le dinaphto-

xanthène dans un très grand volume d'acide acétique bouillant, y ajoutant la quantité théorique de brome et distillant la moyenne partie du dissolvant; l'analyse a donné : matière 0^{gr},395; AgBr, 0^{gr},205. — Trouvé : Br, 22.08 — Théorie : Br, 22.16.

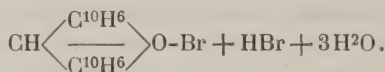
Ce corps est soluble dans l'acide bromhydrique chaud, dans l'acide acétique bouillant, ces solutions précipitent par les sels de Hg, de platine, l'acide picrique.

L'action de l'alcool sur le bromodinaphthoxanthène produit un corps blanc cristallisant du benzène en aiguilles groupées, fondant à 201°, le picrate fond à 175° en tube étroit.

Rousseau a constaté que l'éther bromhydrique du prétendu binaphtylène-glycol possède la faculté de cristalliser avec de l'eau et de l'acide bromhydrique. Mais la formule qu'il attribue :



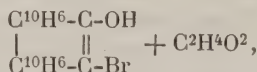
doit être remplacée par la suivante :



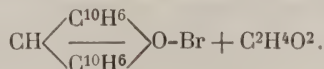
Le corps, séché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique et de la potasse, a donné à l'analyse les nombres suivants, trouvés par ce chimiste : C, 51.31; H, 4.07; Br, 32.08. — La théorie par

$\text{CH} \left\langle \frac{\text{C}^{10}\text{H}^6}{\text{C}^{10}\text{H}^6} \right\rangle \text{OBr} + \text{HBr} + 3\text{H}^2\text{O}$ exige : C, 50.80; H, 4.03; Br, 32.2.

Ce corps, dissous dans l'acide acétique chaud, possède la propriété de perdre son eau et son acide bromhydrique de cristallisation, qui sont remplacés par une molécule d'acide acétique, ainsi que l'a constaté le même auteur; mais au lieu de répondre à la formule :

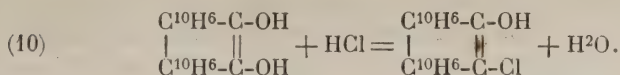


il possède la formule suivante :

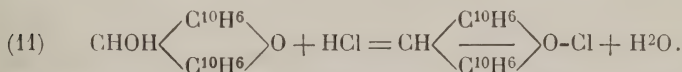


L'analyse a donné à Rousseau : Trouvé : C, 65.66; H, 4.17; Br, 19.09 et 18.99 — la théorie pour $\text{CH} \left\langle \frac{\text{C}^{10}\text{H}^6}{\text{C}^{10}\text{H}^6} \right\rangle \text{O-Br} + \text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ exige : C, 65.55; H, 4.04; Br, 19.00.

En chauffant le prétendu glycol avec de l'acide chlorhydrique en tubes scellés, Rousseau avait cru obtenir l'éther monochlorhydrique formé d'après



Comme dans le cas précédent, l'action d'HCl doit être formulée non d'après (10), mais suivant (11)

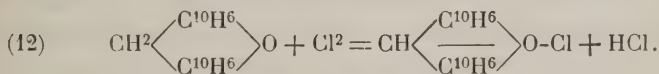


En effet, le corps obtenu est identique au produit de l'action d'HCl bouillant sur le xanthidrol synthétique ou à celui d'une molécule de chlore sur une molécule de dinaphtoxanthène.

Quand on traite le prétendu glycol de Rousseau ou le xanthidrol synthétique par de l'acide chlorhydrique bouillant, on obtient une solution rouge, qui, par refroidissement, abandonne des aiguilles identiques, rouge doré.

Dans les deux cas, la solution précipite avec la plupart des réactifs des alcaloïdes.

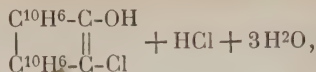
Action du chlore sur le dinaphtoxanthène. — Pour reproduire, par synthèse, l'éther chlorhydrique du prétendu glycol, nous avons dissous dans l'acide acétique bouillant, 1/10^e de molécule de dinaphtoxanthène; la solution étant placée dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à robinet, nous avons versé goutte à goutte 1/10^e de molécule de chlore en solution acétique. Lorsque tout le chlore a été versé et qu'il ne s'est plus dégagé d'HCl, la solution rouge formée a été concentrée par distillation et filtrée pour la séparer d'une petite quantité de dérivé trichloré; par refroidissement, on a obtenu de fines aiguilles, rouge doré, formées d'après :



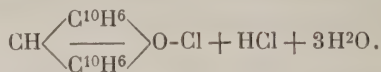
L'analyse du corps, séché dans le vide au bain-marie, montre qu'il répond à la formule $\text{C}^{21}\text{H}^{13}\text{O}.\text{Cl}$. — Trouvé : Cl, 11.09; théorie Cl, 11.21.

Comme pour le dérivé bromé correspondant, Rousseau a constaté que ce corps possède la faculté de retenir de l'eau et de l'acide

chlorhydrique de cristallisation, mais au lieu d'avoir la formule suivante, attribuée par ce chimiste



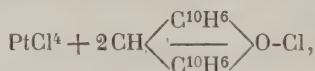
il doit être représenté par :



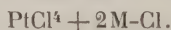
Les analyses de Rousseau sont les suivantes : C, 62.55 ; H, 4.78 ; Cl, 17.15 et 17.34. La théorie pour $\text{C}^{24}\text{H}^{13}\text{ClO} + \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ exige : C, 61.91 ; H, 4.91 ; Cl, 17.44.

Le monochlorodinaphtoxanthène en solution précipite par les sels de Hg, de Pt, par l'acide picrique.

A une solution acétique de ce corps, nous avons ajouté une solution de chlorure de platine, il s'est formé un précipité rouge vif, qui, lavé à l'acide acétique chaud, puis à l'eau jusqu'à cessation de précipité de l'eau de lavage par l'azotate d'argent, et séché, répond à la formule

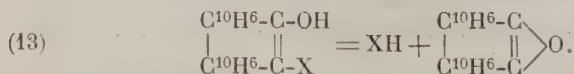


entièrement comparable à celle des chloroplatinates de base



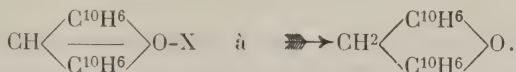
Analyse : matière, 0^{gr},381 ; platine, 0^{gr},0761 — matière, 0^{gr},248 ; AgCl, 0^{gr},2457. — *Trouvé* : Pt, 19.97 ; Cl, 21.51 — *Théorie* : Pt, 20.10 ; Cl, 21.95.

Action de l'alcool sur les éthers chlorhydrique et bromhydrique du prétendu binaphtylèneglycol. Action de l'alcool sur les hypochlorites et bromites de dinaphtoxanthoxonium. — Rousseau croyait que l'action de l'alcool bouillant, sur les éthers halogénés de son prétendu binaphtylèneglycol, provoque simplement un départ d'hydracide et forme l'anhydride du glycol d'après :

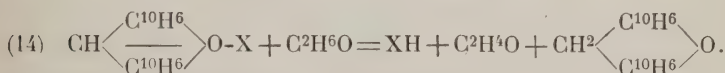


Nous venons de montrer que les éthers halogénés du prétendu

glycol sont, en réalité, les dérivés monohalogénés du dinaphtoxanthène, nous avons également établi que l'anhydride du glycol n'est autre chose que le dinaphtoxanthène, il en résulte que l'action de l'alcool sur le mono chloro ou bromodinaphtoxanthène conduit au dinaphtoxanthène. Mais pour passer de :



il faut de l'hydrogène. Cet hydrogène, nécessaire pour la transformation d'un dérivé halogéné en carbure correspondant, est fourni par l'alcool, qui passe à l'état d'aldéhyde, de la façon suivante :

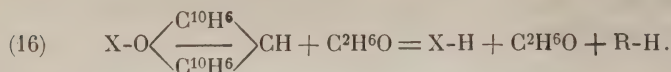
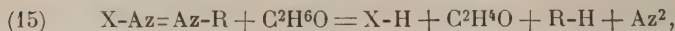


Voici comment on établit la nature des corps formés : on adapte à un ballon un réfrigérant ascendant, dont l'eau est maintenue au voisinage de 20°, l'extrémité du reflux est reliée à un tube deux fois coudé à angle droit, conduisant les vapeurs non condensées dans un récipient, refroidi par un mélange de glace et de sel. Dans le ballon contenant de l'alcool chauffé au bain-marie, on ajoute du monochloro ou bromodinaphtoxanthène en poudre fine, l'alcool se colore en rouge, tandis que la substance introduite se décolore en donnant une matière blanche. Après une heure d'ébullition, la réaction est terminée, elle est plus rapide pour le dérivé chloré que pour le dérivé bromé; dans le vase refroidi s'est condensée une certaine quantité d'aldéhyde éthylique, caractérisée par son odeur, sa volatilité et son action sur le réactif de Schiff; l'alcool possède franchement l'odeur d'acétal, précipite abondamment par l'azotate d'argent, tandis que la matière blanche produite dans la réaction, cristallisée dans le benzène, se présente en aiguilles incolores groupées, fondant à 201° et donnant un picrate rouge, fusible en tube étroit vers 173°.

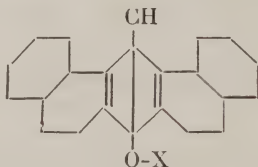
Ces caractères sont, comme on l'a déjà vu, ceux du dinaphtoxanthène et de son picrate.

Cette curieuse action de l'alcool sur un dérivé bromé sans azote est nouvelle ; à notre connaissance, la littérature chimique n'offrait pas encore d'exemple d'une telle réaction oxydante, produite sur l'alcool, par un corps organique halogéné, sans azote. En faisant abstraction de cet élément, on peut comparer notre réaction à celle

de l'alcool sur les sels diazoïques, ainsi que le montrent les deux équations :

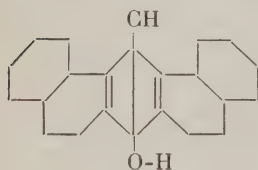


Nous avons adopté, pour la représentation de ces dérivés halogénés, la formule de constitution suivante, qui nous a été inspirée par M. Haller :

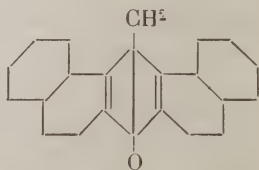


Cette formule, où l'oxygène tétravalent est uni à l'halogène pour former une sorte d'hypochlorite ou bromite, permet d'expliquer l'action oxydante de ces corps sur l'alcool.

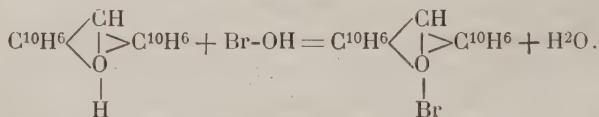
Nous considérons ces corps comme des hypochlorites ou bromites de la forme tautomérique



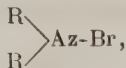
de la base xanthène



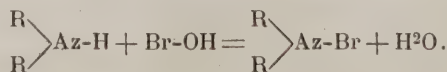
On peut les considérer, comme résultant de l'action des acides hypochloreux ou bromeux sur le dinaphtoxanthène, d'après :



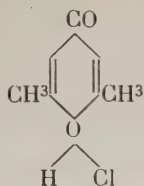
Ce sont les analogues des chlor. et brom. amines



résultantes de l'action des acides hypochloreux ou bromeux :



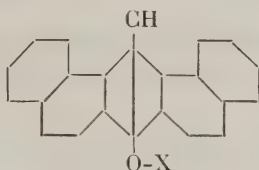
Nous avons admis dans ces formules l'oxygène tétravalent, comme l'ont fait, antérieurement à nous, MM. Collie et Tickle pour les sels de la diméthylpyrone. Ces savants ont montré que la diméthylpyrone contracte combinaison avec les hydracides, pour former de véritables sels.



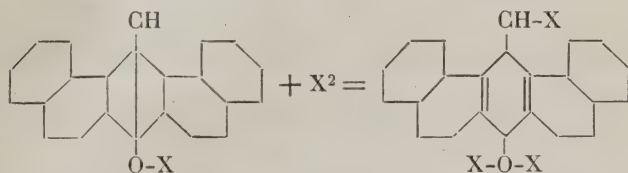
Ils les désignent sous le nom de sels d'oxonium, par comparaison avec les sels d'ammonium.

Adoptant les idées de MM. Collie et Tickle, nous désignerons nos corps sous le nom d'hypochlorites et hypobromites de dinaphtoxanthoxonium.

Si la formule adoptée par nous

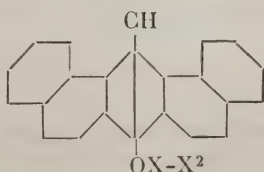


est exacte, les corps qui la possèdent doivent pouvoir rompre la liaison échangée entre le carbone et l'oxygène pour fixer deux atomes d'halogène et donner des dérivés trihalogénés, d'après :



L'expérience a vérifié cette prévision, par l'existence des dérivés trihalogénés.

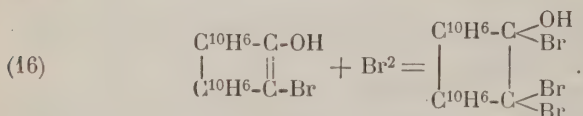
On peut, également, représenter ces dérivés trihalogénés, par la formule :



qui en fait des perchlorures ou bromures; mais nous ne possédons pas, encore, de résultats, nous permettant d'opter pour l'une ou l'autre de ces formules.

V. — *Ethers bromhydrique bibromé, iodhydrique biiodé et sulfate du prétendu binaphtylèneglycol; tribromo et triiododinaphtoxanthoxonium, sulfate de dinaphtoxanthoxonium.*

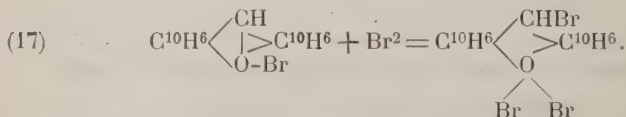
En ajoutant du brome à la solution bromhydrique de l'éther bromhydrique du prétendu glycol, Rousseau a annoncé avoir obtenu un éther bromhydrique bibromé formé d'après :



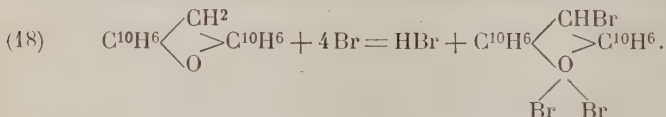
Le produit obtenu est un corps rouge cristallisé, insoluble dans la plupart des dissolvants et qui lui a fourni à l'analyse : C, 50.00; H, 2.64; Br, 45.64.

Ce corps est identique à celui que nous avons obtenu en ajoutant deux atomes de brome à une molécule d'hypobromite de dinaphtoxanthoxonium en solution acétique.

Le brome agit sur ce corps par simple addition, sans dégager d'acide bromhydrique, d'après l'équation :



Nous obtenons également ce composé, en ajoutant 2 mol. de Br à une molécule de dinaphtoxanthène, en solution dans le chloroforme bouillant. Il se forme d'abord l'hypobromite de dinaphtoxanthoxonium avec dégagement d'HBr, puis ce dernier se transforme d'après l'équation précédente en tribromodinaphtoxanthoxonium. L'équation qui représente en une seule ces deux transformations est :



Le corps obtenu, convenablement lavé, pulvérisé et séché dans le vide au-dessus de la potasse et de l'acide sulfurique a donné

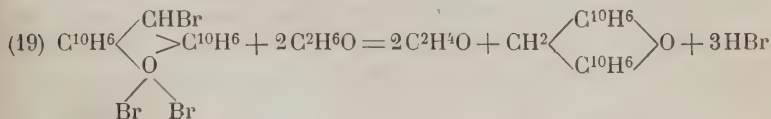
les résultats suivants à l'analyse : (I) matière, 0^{gr},201; CO², 0^{gr},351; H²O, 0^{gr},0516 — (II) matière, 0^{gr},1876; CO², 0^{gr},3323; H²O, 0^{gr},042 — (III) matière, 0^{gr},2364; AgBr, 0^{gr},2555. — Trouvé: C, 47.62 et 48.30; H, 2.85 et 2.48; Br, 45.99 — Théorie: C, 48.36; H, 2.49; Br, 46.06.

Ce corps est bien le tribromodinaphtoxanthoxonium, les 3 atomes de brome sont bien fixés sur l'oxygène et le carbone non benzénique, ainsi que le prouve l'action de l'alcool bouillant.

Action de l'alcool. — Rousseau pensait que ce réactif transforme le dérivé tribromé en anhydride, sans expliquer sous quelle forme avait lieu le départ du brome :

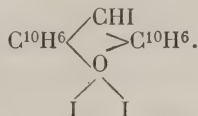


L'action de l'alcool sur le tribromodinaphtoxanthoxonium est plus lente que sur l'hypobromite de dinaphtoxanthoxonium, mais elle est la même, il y a formation d'HBr, d'éthanal et régénération du dinaphtoxanthène d'après :

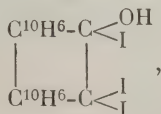


Le produit de la réaction, cristallisé dans la benzine, fond à 201° et son picrate en tube étroit vers 173°.

Triiododinaphtoxanthoxonium



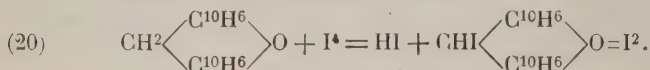
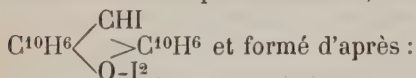
— En chauffant son glycol avec l'acide iodhydrique bouillant, Rousseau a obtenu un dérivé triiodé, l'éther iodhydrique biiodé, auquel il attribue la formule :



analogue à celle de l'éther bromhydrique bibromé.

L'analyse lui a donné C, 39.38 ; H, 2.24 ; I, 55.88.

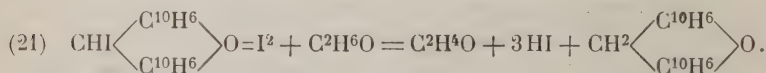
Nous obtenons très facilement le même corps en chauffant au réfrigérant à reflux une solution benzénique de 1 mol. de dinaphtoxanthène et 2 mol. d'iode. La couleur de l'iode disparaît peu à peu et on obtient parfaitement cristallisé en aiguilles rouges le même dérivé triiodé que Rousseau, mais répondant à la formule



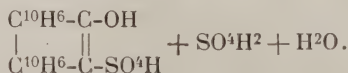
Redissous dans le chloroforme bouillant, où il est très peu soluble, ce corps cristallise par refroidissement et évaporation du dissolvant en magnifiques cristaux verts.

Matière, 0^{gr},2339 ; AgI, 0^{gr},253. — Trouvé : I, 58.45 — Théorie : 57.55.

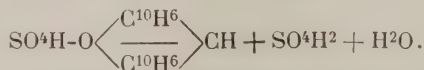
Tandis que Rousseau affirme la stabilité de ce corps, qui, en présence de l'alcool, ne perdrait pas son iode, nous avons constaté qu'en le soumettant, très longtemps, à l'action d'un très grand volume d'alcool bouillant, au réfrigérant ascendant, il subit la même transformation que le dérivé tribromé, mais beaucoup plus lentement. En tube scellé la réaction est plus rapide. Elle s'exprime comme précédemment pour le dérivé tribromé par :



Ether sulfurique du prétendu glycol. — En traitant à 100° son glycol par SO⁴H², Rousseau a obtenu une solution rouge, qui, par refroidissement abandonne des aiguilles rouges à reflets dorés, il purifie ce corps par cristallisation dans l'acide sulfurique, étendu de son volume d'eau, et lui attribue la formule :



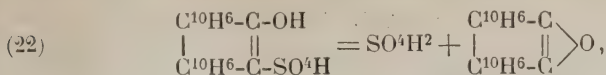
L'analyse lui a donné SO⁴H². — Trouvé : 39.43 — Théorie pour cette formule : SO⁴H² = 38.73. Ces chiffres trop forts pour cette formule concordent mieux avec la suivante :



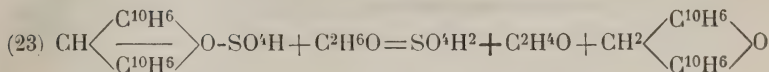
qui exige pour SO⁴H², 39,67.

Cette dernière formule doit remplacer la précédente.

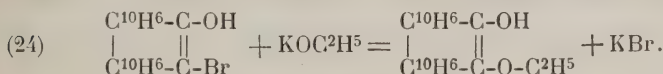
Enfin l'action de l'alcool bouillant n'est pas :



mais :



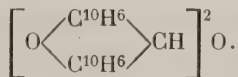
Ether éthylique du prétendu binaphtylène-glycol. — En faisant agir la potasse alcoolique sur les éthers chlorhydrique et bromhydrique, Rousseau, a cru obtenir l'éther éthylique du binaphtylène-glycol, d'après :



Nous savons que l'éther bromhydrique du binaphtylène-glycol est en réalité l'hypobromite de dinaphtoxanthoxonium et que l'action de la potasse sur ce corps conduit au xanthidrol :



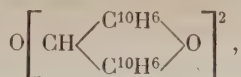
Le dinaphtoxanthidrol fond à 145°, le corps obtenu par Rousseau fond à la même température (le point de fusion donné par ce chimiste est 144°), en outre de ce corps il en signale un deuxième se décomposant vers 250°, qu'il n'a pas examiné et qui n'est autre que l'anhydride du précédent, l'oxyde de bis-dinaphtoxanthène :



Les nombres, trouvés à l'analyse pour le prétendu éther éthylique fus. à 145° sont assez différents de ceux exigés par la théorie. Il a, en effet, trouvé : C, 87.57 et 87.13; H, 4.55 et 4.01 alors que la théorie pour $\text{C}^{22}\text{H}^{12} \begin{array}{c} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OH} \end{array}$ exige : C, 85.20; H, 5.32.

Enfin au lieu d'obtenir des nombres voisins de C, 84.56; H, 4.69 exigés pour le xanthidrol fus. à 145°, il a obtenu ceux exigés pour

la formule de l'éther oxyde de ce corps, l'oxyde de bisdinaphthoxanthène :

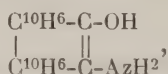


qui contient C, 87.21 ; H, 4.49.

Le xanthydrol, ainsi que nous l'avons fait remarquer au début de ce travail, se transforme par dessiccation à l'étuve en son éther oxyde, et c'est ce corps que Rousseau a analysé.

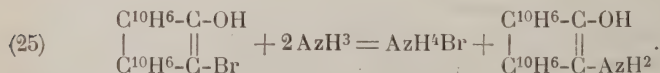
VI. — *Sur l'amine dérivée du prétendu binaphtylène-glycol et sur ses prétendus chlorhydrates, bromhydrates et chloroplatinates. Sur la bis-dinaphthoxanthène-amine et son action sur les hydracides.*

En traitant par l'ammoniaque, en solution alcoolique, l'éther bromhydrique de son glycol, Rousseau pensait avoir obtenu un corps :



à la fois amine et alcool, d'un type analogue à la glycol-amine de Wurtz et à la glycéramine que M. Berthelot a obtenu en traitant par AzH^3 la bromhydrine de la glycérine.

A une solution alcoolique d' AzH^3 , il ajoutait l'éther bromhydrique pulvérisé, la réaction avait lieu à froid, d'après :

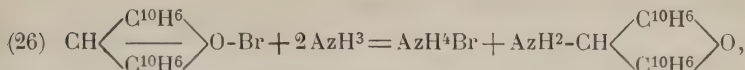


Après une heure de contact, il ajoutait de l'eau, lavait pour enlever AzH^4Br , séchait et faisait cristalliser dans la benzine bouillante, qui abandonnait des cristaux incolores et brillants, se décomposant, au-dessus de 200° , en noirissant sans fondre.

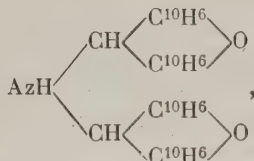
L'analyse lui a donné C, 86.18 ; H, 4.65 ; Az, 3.88 — la théorie pour $\text{C}^{22}\text{H}^{12} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{AzH}^2 \end{array}$ exige C, 85.43 ; H, 4.85 ; Az, 4.53. Nous avons répété cette réaction avec l'hypobromite de dinaphthoxanthonium, identique au corps de Rousseau. Ce corps pulvérisé est trituré avec une solution alcoolique d' AzH^3 , puis légèrement chauffé au B.-M., la couleur rouge disparaît et il se forme une matière blanc-jaunâtre ; on additionne d'eau, lave, sèche et, par cristalli-

sation dans le benzène ou le chloroforme, on obtient des cristaux blancs fondant avec décomposition vers 235°.

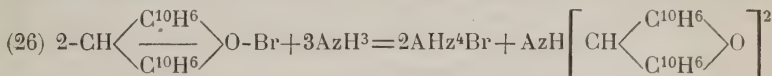
Nous pensions avoir obtenu l'amine primaire formé d'après :



mais l'analyse montre que le produit obtenu est l'amine secondaire :



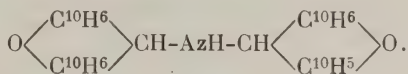
fournie suivant l'équation :



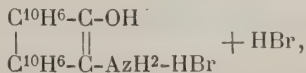
Analyse. — (I) matière, 0^{gr},2513; CO², 0^{gr},801; H²O, 0^{gr},108 — (II) matière, 0^{gr},367; Az, 7 cc.; $t = 17^\circ$; $p = 759$; $a = 1.17605$. — Trouvé : C, 86.93; H, 4.77; Az, 2.24 — théorie : C, 87.34; H, 4.63; Az, 2.42.

La prétendue binaphtylène-glycol-amine n'est autre chose que la bis-dinaphtoxanthène-amine.

La formule $\begin{array}{c} \text{C}^{10}\text{H}^6\text{-C-OH} \\ | \\ \text{C}^{10}\text{H}^6\text{-C-AzH}^2 \end{array}$ doit être remplacée par



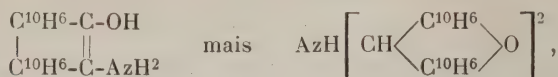
Action des hydracides sur l'amine. — Cette action est des plus curieuses. Pensant combiner l'amine à HBr, Rousseau la faisait bouillir avec une grande quantité d'HBr étendu, filtrant la liqueur bouillante, il obtenait, par refroidissement, de magnifiques aiguilles dorées, à reflets verts, auxquelles d'après le dosage, seulement, du brome il assignait la formule suivante :



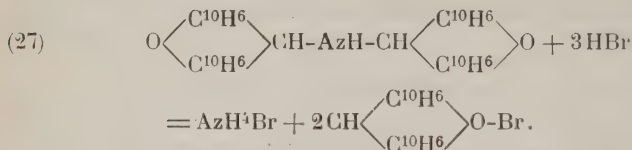
il a trouvé : Br, 34.46; théorie pour cette formule, 34.39.

Rousseau a négligé le dosage des autres éléments et surtout la recherche de l'azote, et a ainsi commis l'erreur de décrire comme bromhydrate d'amine un corps dépourvu d'azote.

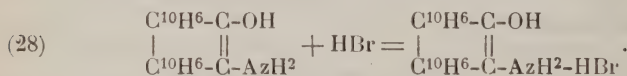
L'amine dont la formule n'est pas



traitée par l'acide bromhydrique chaud, se dissout en produisant une liqueur rouge sang et se décompose en AzH^4Br et hypobromite de dinaphtoxanthoxonium, qui cristallise par refroidissement en aiguilles rouges, à reflets métalliques, possédant le point de fusion, la forme cristalline, la couleur, la composition et la réaction sur l'alcool, de l'hypobromite de dinaphtoxanthoxonium synthétique. L'action de l'acide bromhydrique est représentée par l'équation (27)



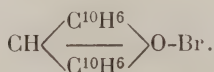
qui doit remplacer (28).



En effet, la recherche de l'azote sur les aiguilles séparées par refroidissement donne un résultat négatif.

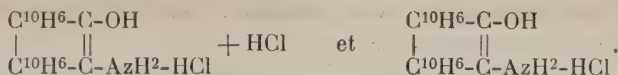
La solution bromhydrique, diluée et séparée par filtration de l'hypobromite de dinaphtoxanthoxonium, traitée par KOH dégage AzH^3 .

Le prétendu bromhydrate d'amine $\begin{array}{c} \text{C}^{10}\text{H}_6\text{-C-OH} \\ | \quad \parallel \\ \text{C}^{10}\text{H}_6\text{-C-AzH}^3\text{.HBr} \end{array}$ n'est en réalité que l'hypobromite de dinaphtoxanthoxonium



Action de l'acide chlorhydrique. — De même, par l'action d'HCl sur son amine, Rousseau a cru obtenir un chlorhydrate d'amine,

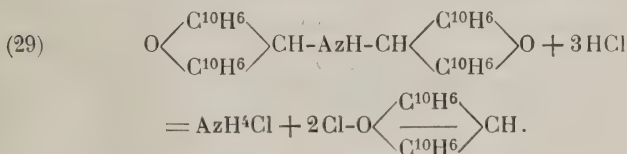
mais le chlore, qu'il a seulement dosé, lui donne des nombres compris entre les deux formules



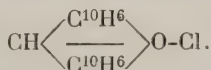
L'action d'HCl sur l'amine, qui est la bis-dinaphtoxantène-amine, ne donne pas un chlorhydrate d'amine, mais du chlorure d'ammonium et de l'hypochlorite de dinaphtoxanthoxonium.

En effet, les aiguilles, rouge doré, formées par refroidissement de la solution chlorhydrique et recristallisées dans l'acide acétique ne contiennent pas d'azote, fondent vers 150° et fournissent avec l'alcool la même réaction que l'hypochlorite de dinaphtoxanthoxonium synthétique. La solution mère chlorhydrique étendue d'eau, séparée par filtration de l'hypochlorite, et traitée par la potasse dégage AzH³.

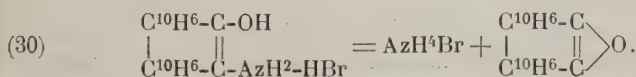
L'action de l'acide chlorhydrique sur l'amine de Rousseau, c'est-à-dire sur la bis-dinaphtoxanthène amine est :



Le prétendu chlorhydrate d'amine $\begin{array}{c} \text{C}^{10}\text{H}^6\text{-C-OH} \\ | \quad \parallel \\ \text{C}^{10}\text{H}^6\text{-C-AzH}^2\text{-HCl} \end{array}$, n'est autre chose que l'hypochlorite de dinaphtoxanthoxonium.



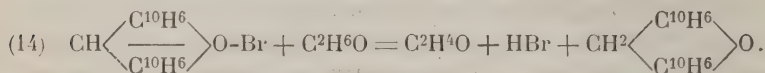
Action de l'alcool sur les prétendus sels d'amine. — En traitant par l'alcool bouillant ses prétendus sels d'amine, Rousseau annonce qu'il se forme l'anhydride de son glycol C²²H¹²O, ce qui ne peut, forcément, avoir lieu que par séparation de bromure d'ammonium, d'après l'équation suivante, en admettant pour un instant les formules inexactes de ses corps.



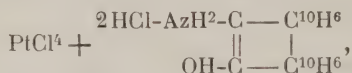
Or il constate, qu'il ne se forme point de bromure d'ammonium, qu'il ne se dégage pas d'azote et que l'alcool possède une forte

réaction acide, il se voit, dès lors, dans l'obligation d'admettre, il est vrai, sous les plus expresses réserves, qu'il y a eu « production de quelque composé azoté mal défini, peut-être un produit de la série du cyanogène ».

En réalité, l'hypobromite de dinaphtoxanthoxonium régénéré par l'action de l'acide bromhydrique sur l'amine d'après (27), traité par l'alcool bouillant, a donné d'après la curieuse réaction que j'ai fait connaître : du dinaphtoxanthène (prétendu anhydride duglycol); de l'acide bromhydrique (explication de la réaction très acide); de l'aldéhyde éthylique, qui a passé inaperçu, et, ni AzH^3 , ni azote, comme l'a reconnu Rousseau.

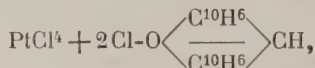


Action du chlorure de platine sur le prétendu chlorhydrate d'amine. Prétendu chloroplatinate d'amine. — En ajoutant une solution de chlorure de platine à la solution chlorhydrique de son amine, Rousseau a cru obtenir un chloroplatinate d'amine



Il n'a dosé que le platine et a trouvé : Pt, 19.62 et 19.72. La théorie exige 19.22.

D'après ce qu'il a été dit, la solution chlorhydrique de l'amine n'est autre chose qu'une solution d' AzH^4Cl et de $CH \left\langle \frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6} \right\rangle O-Cl$ qui donne avec le chlorure de platine un mélange de chloroplatinate d'ammonium et d'un chlorure double de platine et de dinaphtoxanthène



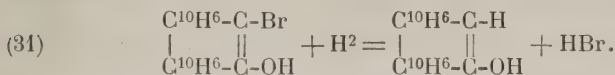
identique au chlorure double de platine déjà décrit par nous et obtenu, par l'action du chlorure de platine sur l'hypochlorite de dinaphtoxanthoxonium.

Ce chlorure double, lavé à l'eau bouillante, ainsi que l'a fait Rousseau, séché et analysé ne contient pas trace d'azote ainsi que l'établit le dosage de tous ses éléments et la recherche de l'azote.

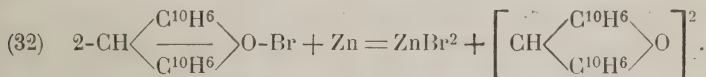
Analyse. — (I) matière, 0^{gr}, 2787; CO², 0^{gr}, 5307; H²O, 0^{gr}, 0703 — (II) matière, 0^{gr}, 4512; AgCl, 0^{gr}, 3999 — (III) matière, 0^{gr}, 8338;

platine. 0^{gr},164. — Trouvé : C, 51.93; H, 2.80; Cl, 21.92; Pt, 19.66 — théorie : C, 51.95; H, 2.68; Cl, 21.95; Pt, 20.02.

Action du zinc sur l'éther bromhydrique du prétendu binaphtylène-glycol. Bis-dinaphtoxanthène. — En faisant bouillir une solution acétique de l'éther bromhydrique de son glycol en présence de poudre de zinc, Rousseau a cru, qu'il y avait remplacement d'un atome de brome par un H et formation du binaphtylène-alcool d'après :



L'éther bromhydrique du prétendu binaphtylène-glycol, qui est, ainsi qu'on l'a établi, l'hypobromite de dinaphtoxanthoxonium, traité par le zinc, soude sa molécule en donnant le bis-dinaphtoxanthène d'après :

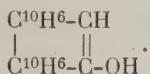


Le produit de la réaction est traité par l'eau chaude, séché et dissous dans le benzène bouillant d'où il cristallise par évaporation lente en gros prismes incolores. Ce corps fond vers 300° en se volatilissant.

Les analyses de Rousseau ont donné : C, 89.51; H, 5.01.

Nous avons trouvé : (I) matière, 0^{gr},1311; CO², 0^{gr},4307; H²O, 0^{gr},056 — (II) matière, 0^{gr},1519; CO², 0,4975; H²O, 0,067. — Trouvé : C, 89.59 et 89.32; H, 4.75 et 4.93 — théorie pour C⁴²H²⁶O² : C, 89.67; H, 4.62.

VII. — Sur le prétendu binaphtylène-alcool.



Rousseau affirme que ce corps se formerait, en très petite quantité, dans l'action du chloroforme sur le naphthol-β, à 60°. D'après nous, avec les proportions données par ce chimiste, quand on fait agir le chloroforme sur le naphthol, à la température de 60°, on obtient, au contraire, presque exclusivement, le prétendu mono-alcool; à 50°, il se forme un mélange, de xanthydrol et du prétendu mono-alcool, en proportion très notable. Son erreur est due à l'insuffisance des moyens de séparation dont il a disposé. En

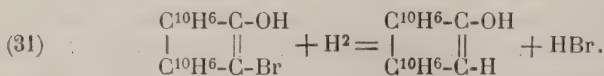
épuisant par le benzène bouillant, le produit brut de la réaction, il a dissous plusieurs substances; par concentration et refroidissement de la solution il a obtenu une cristallisation de plusieurs corps qu'il n'a pas réussi à séparer.

Pour obtenir facilement le prétendu binaphtylène alcool, nous employons les proportions données par Rousseau, pour la préparation du prétendu glycol. Dans un grand ballon placé au B.-M. on introduit une solution, dans 4 litres d'eau, de 300 gr. β -naphtol, 350 de soude, on porte cette solution à la température de 60° , on munit le col du ballon d'un réfrigérant et d'une ampoule à robinet, au moyen de laquelle, on verse, peu à peu, 300 gr. de chloroforme. Il se déclare une vive réaction, accompagnée d'une coloration d'abord bleu indigo, puis verte et enfin jaune. Sur la paroi du ballon, s'est formé un dépôt jaunâtre. On essore, on lave à l'eau chaude et on sèche le produit insoluble formé.

On épuise, par la potasse alcoolique, jusqu'à ce que cette dernière ne précipite plus par l'eau. La solution alcaline alcoolique, additionnée d'eau froide, fournit un précipité blanc laiteux qu'on rassemble par agitation; on l'essore, on le lave à l'eau chaude et on le sèche. Cette matière d'un blanc gris, est reprise par le nitrobenzène chaud, par filtration et refroidissement de la solution, on obtient de grosses aiguilles prismatiques, retenant du nitrobenzène de cristallisation. On chasse ce dissolvant, en chauffant les cristaux dans le vide. On obtient enfin cette substance tout à fait pure, en la dissolvant dans l'acétone bouillante.

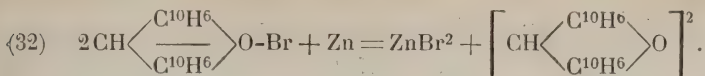
Par refroidissement et évaporation lente de cette solution, on obtient de gros prismes incolores, fondant, en tube étroit, à 273° , en noircissant. Par dessiccation ce corps perd de l'acétone de cristallisation, devient opaque et tombe en poussière.

Le corps obtenu par Rousseau était beaucoup moins pur, il se décomposait à 260° , d'ailleurs les analyses lui ont fourni de très mauvais résultats. Il indique un autre procédé de préparation qui consiste à traiter par la poudre de zinc la solution acétique de l'éther bromhydrique de son prétendu binaphtylène glycol, d'après lui, il y aurait remplacement d'un atome de brome par un H, d'après :



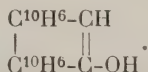
Nous avons déjà montré, que l'action de la poudre de zinc sur l'hypobromite de dinaphtoxanthoxonium, qui est le prétendu éther

bromhydrique, soude sa molécule en donnant le bis-dinaphtoxanthène d'après :

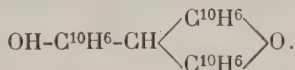


D'ailleurs ce corps fond vers 300°, tandis que le prétendu binaphtylène alcool, f. à 273°.

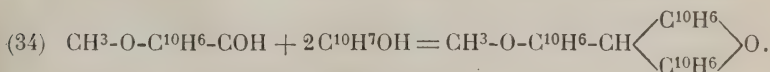
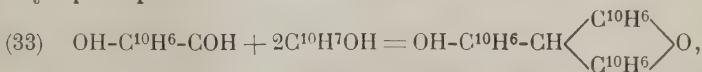
Nous nous proposons d'établir que le corps considéré par Rousseau comme bi-naphtylène alcool :



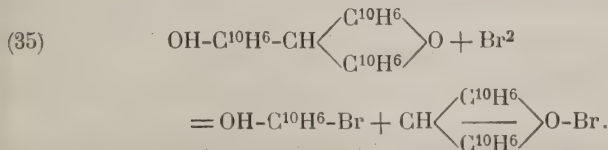
ne possède pas cette formule ; mais n'est autre chose que le naphtol-dinaphtoxanthène :



Nous nous appuierons pour cela, sur l'analyse de ce corps et de ses dérivés, sur l'analyse et le dosage d'acétyle de l'acétate, sur la cryoscopie de l'éther méthylique, sur les synthèses de ce phénol et de son éther méthylique en partant du naphtol-β et : 1° de l'aldéhyde oxynaphtoïque ; 2° de l'éther méthylique de l'aldéhyde oxynaphtoïque :



Enfin, l'action du brome sur le prétendu binaphtylène alcool et sur le naphtylol-dinaphtoxanthène démontre incontestablement la véritable nature du corps de Rousseau. Dans les deux cas, le brome rompt la molécule trinaphtylméthanique en bromonaphtol d'une part et, en hypobromite de dinaphtoxanthoxonium, d'autre part :

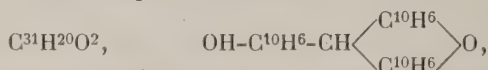


Le prétendu binaphtylène alcool analysé par Rousseau a fourni :

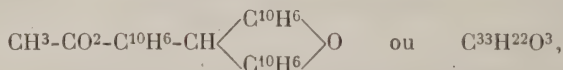
C, 91.47; H, 5.10. La théorie pour $\begin{array}{c} \text{C}^{10}\text{H}^6\text{-CH} \\ | \\ \text{C}^{10}\text{H}^6\text{-C-OH} \end{array}$ exige : C, 89.79; H, 4.75.

Les analyses du prétendu binaphtylène-alcool, purifié comme il a été dit plus haut et fondant à 273° nous ont donné : Matière, 0^{gr},257; CO², 0^{gr},8242; H²O, 0^{gr},1135; — matière, 0^{gr},4007, CO², 1^{gr},284; H²O, 0^{gr},1715; matière, 0^{gr},2884; CO², 0,9244, H²O, 0^{gr},122; matière, 0^{gr},3317; CO², 1^{gr},0605; H²O, 0^{gr},1342. — Trouvé : C, 87.51, 87.39, 87.41, 87,19; H, 4.90, 4.75, 4.70, 4.49; — Théorie : C, 87.73, H, 4.71.

La formule de ce corps est bien :

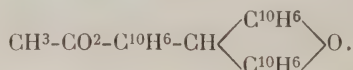


il donne avec l'anhydride acétique un éther acétique, correspondant à la formule :



ainsi que le prouvent les analyses et le dosage d'acétyle.

Acétate de naphtyldinaphtoxanthène



Le naphtol-dinaphtoxanthène, purifié comme nous l'avons dit, a été soumis à une ébullition de 2 heures, au reflux, avec un grand excès d'anhydride acétique. La matière se dissout, puis se reprecipite sous forme d'un dépôt cristallisé, ce dernier lavé et séché est redissous dans le benzène ou le chloroforme bouillant, qui abandonne, par refroidissement, des cristaux fondant à 285°.

En traitant le prétendu mono-alcool par l'anhydride acétique, Rousseau a obtenu un corps dont il ne donne pas le point de fusion, mais qui lui a fourni à l'analyse des nombres voisins des nôtres, très approchés pour notre formule et s'écartant de 1 0/0 pour sa formule théorique. Il a trouvé : C, 84.49 et 84.75; H, 5.08

et 4.72; — la théorie pour $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{-CO}^2\text{-CH-C}^{10}\text{H}^6 \\ || \quad | \\ \text{CH-C}^{10}\text{H}^6 \end{array}$ exige : C, 85.68;

H, 4.75 — et pour $\text{CH}^3\text{-CO}^2\text{-C}^{10}\text{H}^6\text{-CH} \begin{array}{c} \text{C}^{10}\text{H}^6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^{10}\text{H}^6 \end{array} \text{O}$: C, 84.97; H, 4.72.

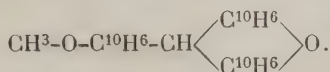
Nous avons trouvé : matière, 0^{gr},2276 ; CO², 0^{gr},707 ; H²O, 0^{gr},1001. — Trouvé : C, 84,71 ; H, 4,88 ; — théorie : C, 84,97 ; H, 4,72.

Dosage de l'acétyle. — On a chauffé, à l'ébullition, un poids déterminé d'éther acétique avec une solution alcoolique de potasse, titrée par une solution acétique connue. L'éther acétique insoluble dans la potasse alcoolique, se dissout rapidement à l'ébullition en se saponifiant pour donner la combinaison potassique, soluble dans l'alcool, du naphthol dinaphtoxanthène et de l'acétate de potasse. On titre à nouveau, avec la solution acétique, la différence donne la quantité d'acide acétique contenu dans l'acétate.

Acétate, 1^{gr},1715 saponifié par 50 cc. de potasse alcoolique, équivalant à 36 cc. de solution acétique à 67 1/000 avant saponification et 34 cc. après. D'où l'on déduit : acide acétique combiné : 12.21 ; — calculé C²H⁴O² pour C³³H²²O³, 12.87.

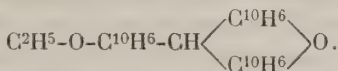
La formation d'un éther acétique indique la présence d'un OH, cet OH est phénolique, en effet le dérivé sodé traité par les iodures alcooliques donne les éthers oxydes correspondants.

Ether méthylique. Méthoxynaphtyldinaphtoxanthène



— On a chauffé, au réfrigérant à reflux, une solution alcoolique équimoléculaire de naphtyldinaphtoxanthène, de potasse et d'iodure de méthyle, il s'est formé un précipité insoluble, qu'on a broyé avec de la potasse alcoolique, lavé, séché et purifié par cristallisation dans le benzène. Il fond en tube étroit à 255°. Matière, 0^{gr},266 ; CO², 0^{gr},8507 ; H²O, 0^{gr},1188. — Trouvé : C, 87,22 ; H, 4,96. — Théorie pour C³²H²²O² ; C, 87,6 ; H, 5,02.

Ether éthylique. Ethane-oxynaphtyldinaphtoxanthène



— Préparé comme le précédent et cristallisé dans le benzène il fond à 304°.

Analyse. — Matière, 0^{gr},2555 ; CO², 0^{gr},819 ; H²O, 0^{gr},1215. — Trouvé : C, 87,42 ; H, 5,28 — théorie : C, 87,61 ; H, 5,30.

Détermination du poids moléculaire. — Le naphtyldinaphtoxanthène est remarquable par sa faible solubilité dans les dissolvants ordinaires, aussi la mesure cryoscopique de sa grandeur

moléculaire a été, pour nous, pleine de difficultés. L'acétone bouillant dissout environ 1 0/0 de cette substance, une détermination ébullioscopique nous a donné une élévation de $1/15^{\circ}$ de degré du point d'ébullition, dans ces conditions l'erreur relative est trop grande pour une mesure, même approximative.

Le nitrobenzène dissout à chaud des quantités considérables de naphtyl-dinaphtoxanthène, mais à froid, au voisinage du point de congélation de ce dissolvant, presque toute la matière en solution cristallise, et la concentration de la solution, saturée à cette température, est trop faible pour produire un abaissement notable du point de congélation.

Nous avons dû chercher si des dérivés du naphtyl-dinaphtoxanthène ne présenteraient pas une plus grande solubilité. Après plusieurs essais de solubilité, nous avons trouvé que l'éther méthylique possédait, à froid, une solubilité suffisante pour une mesure approximative. La cryoscopie de ce corps dans le benzène nous a donné : Trouvé : M, 408 — calculé pour $C^{32}H^{23}O_2$, 438.

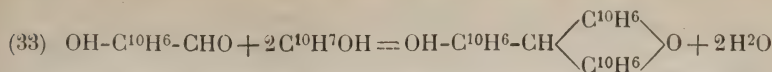
Enfin, la meilleure démonstration que le corps de Rousseau n'est autre que le naphtyl-dinaphtoxanthène repose sur la synthèse et sur l'identité des dérivés précédemment décrits avec les dérivés correspondants du corps synthétique.

Synthèse du naphtyl-dinaphtoxanthène et du méthoxynaphtyl-dinaphtoxanthène. — Cette synthèse a été obtenue en appliquant la méthode de Baeyer.

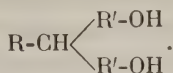
On a abandonné longtemps à froid une solution acétique de 2 molécules de naphthol- β , 1 molécule d'aldéhyde oxynaphtoïque en présence d'une grande quantité d'acide sulfurique et d'un petit volume d'anhydride acétique. Le mélange s'est aussitôt coloré en rouge foncé et, au bout d'un certain temps, on a vu apparaître de beaux cristaux incolores, qui, peu à peu, ont formé une bouillie cristalline; on a ajouté de l'eau, séparé le précipité rougeâtre, qui a été traité par la soude, à chaud, jusqu'à décoloration. Le produit blanc jaunâtre obtenu a été épuisé par la soude diluée, lavé à l'eau chaude, séché, dissous dans le nitrobenzène chaud, qui a abandonné par refroidissement de beaux prismes incolores, retenant du nitrobenzène de cristallisation. Après dessiccation dans le vide à chaud, on les a redissous dans l'acétone bouillante et, par refroidissement et évaporation lente du dissolvant, on a obtenu des aiguilles prismatiques incolores, qui, séchées, deviennent opaques et tombent en poussière après avoir perdu de l'acétone.

Ce corps fond à 273° en tube étroit. C'est le naphtyl-dinaphtoxanthène pur, engendré par perte de 2 molécules d'eau entre

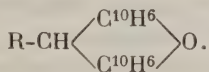
1 molécule d'aldéhyde oxynaphtoïque et 2 molécules de naphтол-β suivant :



Quand on condense un aldéhyde avec un phénol, on obtient les produits de condensation diphénoliques de Baeyer.



Quand on fait cette condensation avec le β-naphtylol, on obtient, ainsi que l'a montré Claisen, des anhydrides; ces anhydrides ne sont autre chose que des dérivés du dinaphtoxanthène de formule :



Analyse. — (I) matière 0^{gr},23965; CO², 0^{gr},7706; H²O, 0^{gr},1017 — (II) matière, 0^{gr},241; CO², 0^{gr},774; H²O, 0^{gr},1051. — Trouvé : C, 87.69 et 87.51; H, 4.71 et 4.84 — théorie pour C³⁴H²⁰O² : C, 87.73; H, 4.71.

Éther acétique CH³-CO²-C¹⁰H⁶-CH $\begin{array}{c} \text{C}^{10}\text{H}^6 \\ \text{C}^{10}\text{H}^6 \end{array}$ O. — Obtenu par ébullition du naphtyloldinaphtoxanthène avec l'anhydride acétique. Par cristallisation du benzène on a obtenu de petits cristaux blancs fondant à 285°.

Analyse. — (I) matière, 0^{gr},2434; CO², 0^{gr},7574; H²O, 0^{gr},105 — (II) matière, 0^{gr},2072; CO², 0^{gr},642; H²O, 0^{gr},09. — Trouvé : C, 84.86 et 84.50; H, 4.79 et 4.82 — théorie : C, 84.97; H, 4.72.

Dosage de l'acétyle : matière, 1^{gr},0877; 50 cc. de potasse alcoolique titraient avant saponification 46^{cc},2, et après saponification 44^{cc},2 de liqueur acétique à 67/1000. — Trouvé C²H⁴O², 12.3; théorie, 12.87.

Éther méthylique CH³-O-C¹⁰H⁶-CH $\begin{array}{c} \text{C}^{10}\text{H}^6 \\ \text{C}^{10}\text{H}^6 \end{array}$ O. — Obtenu par CH³I sur le naphtyloldinaphtoxanthène potassé en solution alcoolique; cristallisé dans le benzène, il fond à 255°.

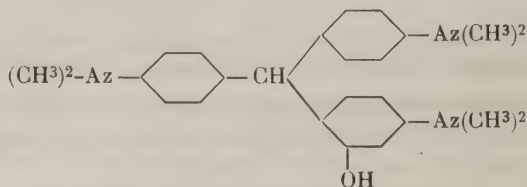
Cryoscopie. — Le naphtyloldinaphtoxanthène trop peu soluble à froid n'a pu être cryoscopé; comme dans le cas du même corps obtenu dans l'action du chloroforme sur le naphтол-β, nous nous sommes adressés à son éther méthylique. L'expérience faite avec le nitrobenzène nous a donné un résultat très satisfaisant. — Ma-

tière, 0^{gr},5961; nitrobenzène, 59^{gr},35; abaissement, 0°,17. — Trouvé : M, 431 — théorie : M, 438.

Ether éthylique $C^2H^5-O-C^{10}H^6-CH<\begin{smallmatrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{smallmatrix}>O$. — Obtenu par C^2H^5I sur le naphtyloldinaphtoxanthène fond à 304°.

Propriétés du naphtylol-dinaphtoxanthène. — Ce corps qui est un phénol, possède la curieuse propriété d'être insoluble, même à chaud, dans les alcalis en solution aqueuse, mais de se dissoudre dans les alcalis en solution alcoolique. Si on triture avec de l'alcool des cristaux de ce phénol, ils ne se dissolvent nullement, mais si l'on ajoute un peu de potasse ou de soude, ils entrent immédiatement en solution. L'eau ajoutée à la solution alcoolique, dissocie cette combinaison alcaline et précipite une matière blanche qui est le naphtyloldinaphtoxanthène inaltéré. Le poids moléculaire considérable (424) de ce phénol affaiblit la fonction phénolique, sans toutefois la masquer complètement.

Comme exemple de phénol insoluble dans les alcalis aqueux et soluble dans les alcalis en solution alcoolique, nous citerons l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane orthohydroxylé, obtenu par MM. Haller et Guyot (*Bull. Soc. chim.*, 1901, p. 752) et de formule

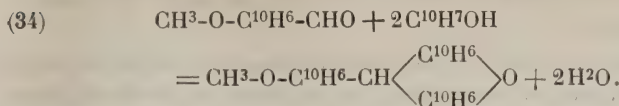


Pour démontrer que notre corps possède bien 1OH phénolique, sur le conseil de M. Haller nous avons fait directement la synthèse de son éther méthylique $CH^3-O-C^{10}H^6-CH<\begin{smallmatrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{smallmatrix}>O$, en partant de l'éther méthylique de l'aldéhyde oxynaphtoïque et du β -naphtol; afin de vérifier, si ce corps est identique à l'éther méthylique, obtenu en traitant par l'iodure de méthyle le naphtyloldinaphtoxanthène sodé.

Synthèse du méthoxynaphtyloldinaphtoxanthène. — On a fait une solution acétique de 1 molécule d'éther méthylique de l'aldéhyde oxynaphtoïque $CH^3-O-C^{10}H^6-CHO$ et de 2 molécules de naphthol- β , on a abandonné un certain temps, à froid, en présence d'anhydride acétique et d'acide sulfurique. On a précipité par l'eau, lavé à la soude diluée, à l'alcool chaud; par cristallisation dans le benzène, on a obtenu des petits cristaux blancs fondant à 255°, identiques à

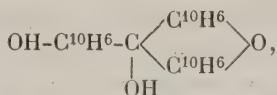
l'éther préparé en partant de l'iodure de méthyle et du naphtylol-dinaphtoxanthène.

La synthèse de cet éther est représentée par

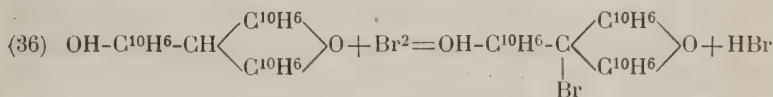


VIII. — Sur la rupture moléculaire par le brome, du naphtylol-dinaphtoxanthène.

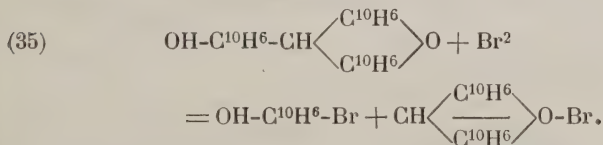
Nous avons fait agir le brome à chaud sur une solution de ce xanthène dans le but d'obtenir l'éther bromhydrique du naphtylol-dinaphtoxanthidrol



fourni d'après.



La réaction n'a pas lieu de cette façon, il y a rupture moléculaire et formation de bromonaphtol d'une part et d'hypobromite de dinaphtoxanthoxonium d'autre part, d'après :



On a dissous, à chaud, dans du bromoforme 1/10 de molécule de naphtyldinaphtoxanthène; le ballon contenant la solution a été chauffé et surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à robinet. On a versé goutte à goutte 1/10 de molécule de brome, le liquide s'est coloré en rouge sang, sans dégagement d'acide bromhydrique. Le bromoforme a été distillé dans le vide, le résidu rouge vif a été essayé par les dissolvants. L'alcool décolore la matière rouge en donnant de l'aldéhyde; l'acide bromhydrique chaud en sépare une huile qui vient surnager et dissout une partie, qui par refroidissement cristallise en aiguilles rouge doré.

Les cristaux formés recueillis dans l'acide acétique et séchés dans le vide, à chaud, fondent de 218-220°, au bloc Maquenne.

Traités par l'alcool bouillant, ils se transforment en dinaphtoxanthène, fondant à 201° et fournissant un picrate fusible vers 173° en tube étroit.

Le corps formé n'est autre chose que l'hypobromite de dinaphtoxanthonium.

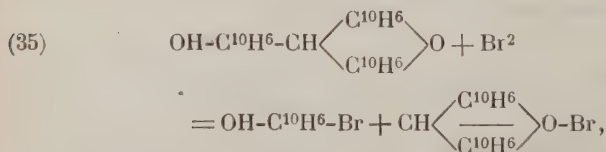
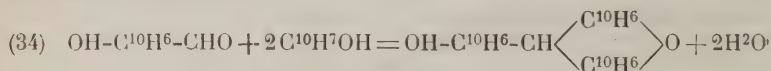
L'huile, séparée par l'acide bromhydrique, a été entraînée par la vapeur d'eau; par refroidissement du liquide entraîné, il se forme des flocons volumineux, qui, examinés au microscope, sont formés de très longues aiguilles, très ténues, fondant à 80°, contenant du brome.

Ce corps n'est autre que le bromonaphtol-1.2 $\text{OH-C}^{10}\text{H}^6\text{-Br}$ que nous avons identifié au bromonaphtol 1.2, obtenu par l'action du brome sur le naphthol- β .

Si au lieu de traiter le produit de la bromuration par l'acide bromhydrique, on le triture avec de l'éther, ce dernier dissout le bromonaphtol, et laisse l'hypobromite de dinaphtoxonium, qu'on peut isoler, cristallisé par refroidissement de sa solution acétique.

Cette curieuse action du brome est le premier exemple connu d'une dégradation moléculaire opérée sans chlorure ou bromure d'aluminium.

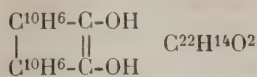
Si l'on compare les deux équations suivantes, celle de la formation du naphtyldinaphtoxanthène et celle de sa rupture moléculaire :



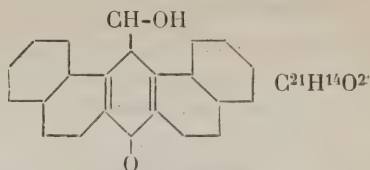
On voit que par l'action successive du β -naphthol sur l'aldéhyde oxynaphtoïque et du brome sur le corps résultant, on a pu remplacer indirectement dans l'aldéhyde oxynaphtoïque $\text{OH-C}^{10}\text{H}^6\text{-COH}$, le groupement fonctionnel (COH) par un atome de brome $\text{OH-C}^{10}\text{H}^6\text{-Br}$.

Cette réaction, nouvelle de substitution d'un atome monovalent au groupement CHO, vérifie également la formule de constitution de l'aldéhyde oxynaphtoïque. Le bromonaphtol obtenu, étant bromo-1-naphtol-2 $\text{Br-C}^{10}\text{H}^6\text{-OH}$, l'aldéhyde oxynaphtoïque est méthanal-1-naphtylol-2 $\text{CHO-C}^{10}\text{H}^6\text{-OH}$.

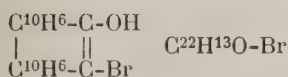
Nous avons réuni dans le tableau suivant, à gauche les formules inexacts, et à droite, en regard, les formules exactes que nous venons d'établir.



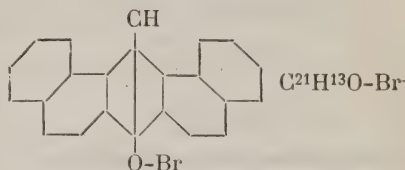
Binaphtylène-glycol.



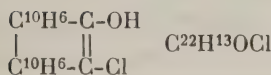
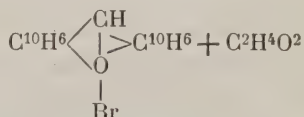
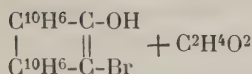
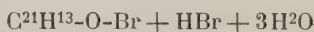
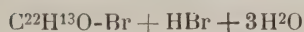
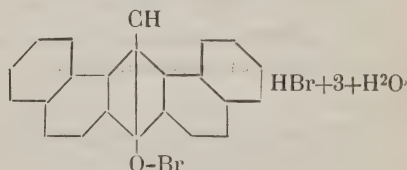
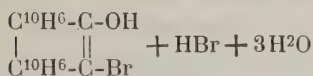
Dinaphto-xanthidrol.



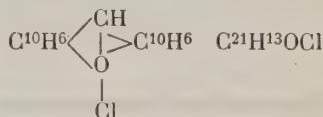
Éther bromhydrique.



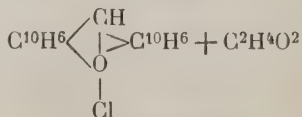
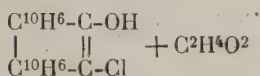
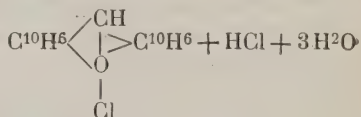
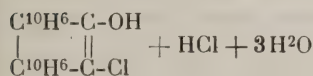
Hypobromite de dinaphto-xanthoxonium.

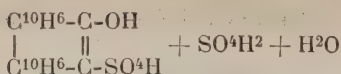


Chlorhydrique du binaphtylène-glycol.

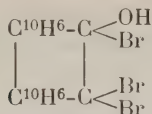


Hypochlorite de dinaphto-xanthoxonium.

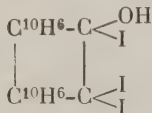




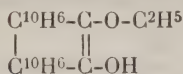
Éther sulfurique du binaphtylène-glycol.



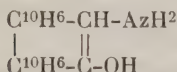
Éther bromhydrique dibromé du binaphtylène-glycol.



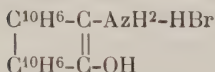
Éther iodhydrique biiodé du binaphtylène-glycol.



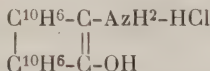
Éther éthylique du binaphtylène-glycol.



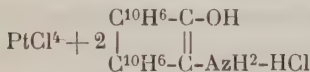
Binaphtylène-glycol-amine.



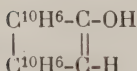
Bromhydrate de binaphtylène-glycol-amine.



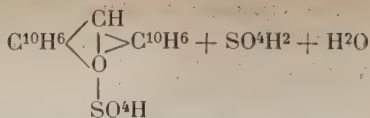
Chlorhydrate de binaphtylène-glycol-amine.



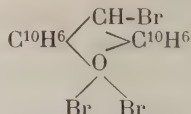
Chloroplatinate de binaphtylène-glycol-amine.



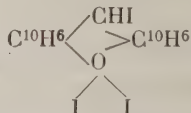
Binaphtylène-alcool.



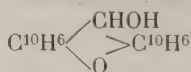
Sulfate de dinaphto-xanthoxonium.



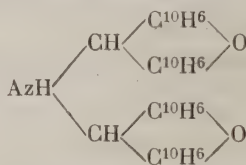
Tribromodinaphto-xanthoxonium.



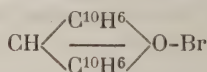
Triiododinaphto-xanthoxonium.



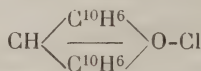
Dinaphto-xanthidrol.



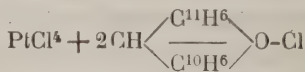
Bis-dinaphto-xanthène-amine.



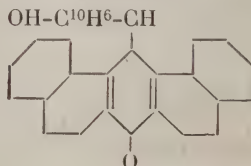
Hypobromite de dinaphto-xanthoxonium.



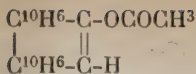
Hypochlorite de dinaphto-xanthoxonium.



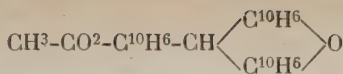
Chlorure double de platine et dinaphto-xanthoxonium.



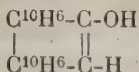
Naphthol dinaphto-xanthène.



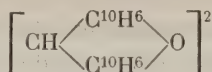
Acétate du binaphtylène-alcool.



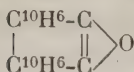
Acétate du naphtyldinaphto-xanthène.



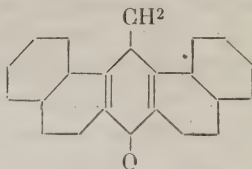
Binaphtylène-alcool, obtenu par le Zn sur l'éther bromhydrique.



Bis-dinaphto-xanthène.



Anhydride du binaphtylène-glycol.



Dinaphto-xanthène.

Nous nous réservons de vérifier, si les corps de la série pyranique possèdent les propriétés curieuses, que nous avons découvertes au dinaphtoxanthène et à ses dérivés.

(Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 85. — Action de l'hydroxylamine sur quelques dérivés halogénés de la méthylphénylcétone ; par M. A. COLLET.

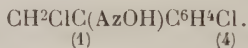
L'action de l'hydroxylamine sur les cétones halogénées fournit suivant les conditions de l'expérience des monoximes halogénées ou des dioximes. En opérant à la température ordinaire, on obtient des monoximes halogénées (Scholl et Mathaiopoulos, *D. ch. G.*, t. **29**, p. 1550; Korten et Scholl, *ibid.*, t. **34**, p. 1901); mais si l'on fait agir à chaud, le chlorhydrate d'hydroxylamine préalablement neutralisé par un excès de carbonate de sodium, sur une dissolution alcoolique de cétone halogénée, on obtient une dioxime $\text{RC}(\text{AzOH})\text{C}(\text{AzOH})\text{R}'$ (Schramm, *D. ch. G.*, t. **16**, p. 2183; Strassmann, *ibid.*, t. **22**, p. 419; Hantzsch et Wild, *Lieb. Ann. Ch.*, t. **289**, p. 285).

MM. Korten et Scholl ont décrit récemment les oximes de l'acétophénone ω -chlorée et ω -bromée et de la m.-nitro- ω -bromacétophénone. J'ai préparé par la méthode indiquée par ces chimistes les oximes de quelques autres dérivés de la méthylphénylcétone. J'ai étudié en outre l'action de l'hydroxylamine sur une dissolution alcoolique bouillante des dérivés ω -monobromés et $\omega\omega$ -dibromés de la méthyl-p.-chlorophénylcétone et de la méthyl-p.-bromophénylcétone; dans les deux cas on obtient le p.-chlorophénylglyoxime et le p.-bromophénylglyoxime.

I. — *Cétoximes halogénées.*

On dissout 10 gr. (1 mol.) de cétone halogénée dans un volume convenable d'alcool méthylique (100 à 150 cc.), on ajoute la quantité calculée (3 mol.) de chlorhydrate d'hydroxylamine en dissolution dans un peu d'eau, on agite, puis on abandonne le mélange à lui-même pendant 24 heures, à la température ordinaire. On verse la liqueur alcoolique dans un excès d'eau froide, on recueille sur un filtre le volumineux dépôt blanc qui se sépare, on le lave à l'eau et on le fait cristalliser dans la ligroïne ou dans le sulfure de carbone bouillants.

Les oximes halogénées ainsi obtenues se présentent sous la forme d'aiguilles ou de cristaux incolores, insolubles dans l'eau, très solubles dans les alcools méthylique et éthylique, solubles surtout à chaud dans le benzène et le sulfure de carbone, peu solubles dans la ligroïne. Maintenues au voisinage de leur point de fusion, la plupart de ces substances se volatilisent aisément et leurs vapeurs irritent vivement les yeux. Chauffées avec de l'acide chlorhydrique étendu, elles sont décomposées avec formation d'hydroxylamine que l'on caractérise facilement par ses propriétés réductrices. Elles se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré et se déposent inaltérées par dilution, mais si l'on chauffe la solution sulfurique au bain-marie, pendant 1 heure, ces oximes sont transformées en anilides isomères (migration de Beckmann) que l'on sépare en versant la liqueur dans l'eau froide en excès.

1° *Chlorométhyl-p.-chlorophénylcétoxime*

— On l'obtient en faisant réagir en solution méthylique 10 gr. de cétone et 11 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine. Fines aiguilles blanches, fusibles vers 100°, 5-101°, insolubles dans l'eau, peu solubles à froid dans la ligroïne et le sulfure de carbone, plus solubles à chaud dans ces mêmes dissolvants.

Analyse. — Trouvé : Az, 7.02; Cl, 34.58 — calculé : Az, 6.86; Cl, 34.80.

Chauffée au bain-marie avec l'acide sulfurique concentré, elle se transforme en chloracétanilide p.-chloré $\text{CH}^2\text{ClCOAzHC}^6\text{H}^4\text{Cl}$, fusible à 168°.

2° *Bromométhyl-p.-chlorophénylcétoxime*

— 10 gr. de cétone en solution méthylique sont traités par 9 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine. L'oxime, cristallisée dans le sulfure de carbone, est en aiguilles soyeuses, incolores, douces au toucher, fusibles à 106°,5, solubles à chaud dans la ligroïne et plus encore dans le sulfure de carbone.

Analyse. — Trouvé : Az, 5.56 et 5.82 — calculé : Az, 5.63.

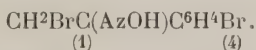
Chauffée à 100° avec l'acide sulfurique concentré, elle se transforme en bromacétanilide p.-chloré $\text{CH}^2\text{BrCOAzHC}^6\text{H}^4\text{Cl}$, fusible à 161°.

3° *Chlorométhyl-p.-bromophénylcétoxime*

— On ajoute 9 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine à une dissolution méthylique de 10 gr. de cétone. Fines aiguilles incolores, très légères, d'aspect soyeux, fusibles à 115°.

Analyse. — Trouvé : Az, 5.68; Cl et Br, 46.59 — calculé : Az, 5.63; Cl et Br, 46.47.

L'acide sulfurique concentré, à 100°, la transforme en chloracétanilide p.-bromé $\text{CH}^2\text{ClCOAzHC}^6\text{H}^4\text{Br}$, fusible à 180-181°.

4° *Bromométhyl-p.-bromophénylcétoxime*

— Préparée par l'action de 7^{gr},5 de chlorhydrate d'hydroxylamine sur 10 gr. de cétone en dissolution méthylique. Aiguilles incolores brillantes, fusibles à 115°.

Analyse. — Trouvé : Az, 4.88; Br, 54.75 — calculé : Az, 4.77; Br, 54.60.

Sous l'action de l'acide sulfurique concentré, à 100°, elle se transforme en bromacétanilide p.-bromé $\text{CH}^2\text{BrCOAzHC}^6\text{H}^4\text{Br}$, fusible à 169-170°.

5° *Dibromométhyl-p.-chlorophénylcétoxime*

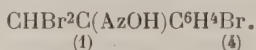
— Obtenue en faisant réagir 7 gr. de chlorhydrate d'hydroxyla-

mine sur 10 gr. de cétone en dissolution dans l'alcool méthylique. Petits cristaux incolores, très solubles dans les alcools méthylique et éthylique, dans le benzène; moins solubles dans le sulfure de carbone; solubles dans la ligroïne bouillante, mais très peu solubles à froid dans ce dissolvant. Ils ne possèdent pas de point de fusion bien net; celle-ci commence vers 102-103° et ne devient complète qu'à 106-108°.

Analyse. — Trouvé : Az, 4.28 — calculé : Az, 4.27.

L'acide sulfurique concentré, à la température du bain-marie, la transforme en dibromacétanilide-*p*-chloré $\text{CHBr}^2\text{COAzHC}^6\text{H}^4\text{Cl}$,
(1) (4)
fusible vers 162-163°.

6° *Dibromométhyl-p.-bromophénylcétoxime*



— On la prépare en faisant réagir 6 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine sur 10 gr. de cétone en solution méthylique. Cristaux incolores, très solubles dans les alcools méthylique et éthylique, dans le benzène et le sulfure de carbone; solubles dans la ligroïne bouillante. Point de fusion, 111-112°.

Analyse. — Trouvé : Az, 3.69; Br, 64.11 — calculé : Az, 3.76; Br, 64.51.

Chauffée au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré elle se transforme en dibromacétanilide-*p*-bromée, fusible un peu au delà de 170°.

II. — *Phénylglyoxime p.-chloré et p.-bromé.*

p.-Chlorophénylglyoxime $\text{C}^6\text{H}^4\text{ClC}(\text{AzOH})\text{CH}(\text{AzOH})$. — On

chauffe à reflux, au bain-marie, pendant 5 ou 6 heures, une dissolution alcoolique de dibromométhyl-*p*-chlorophénylcétone (10 gr.) avec 6^{gr}, 7 de chlorhydrate d'hydroxylamine préalablement neutralisée par un excès de carbonate de sodium. On chasse la plus grande partie de l'alcool par distillation, puis le résidu est versé dans l'eau froide; le dépôt blanc qui se sépare est purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu. Fines aiguilles incolores, satinées, légères, insolubles dans l'eau, très solubles dans les alcools méthylique et éthylique, dans l'éther, peu solubles dans le benzène, moins solubles encore dans la ligroïne et le sul-

fure de carbone, même à l'ébullition. Point de fusion, 198-199°. Cette substance possède les réactions des oximes; elle se dissout dans la lessive de soude, l'acide chlorhydrique étendu la décompose à chaud avec formation d'hydroxylamine. L'analyse a donné les résultats suivants : Az trouvé, 14.16; calculé, 14.10.

En remplaçant dans l'expérience précédente la cétone dibromée par la bromométhyl-p.-chlorophénylcétone, on obtient un produit identique au phénylglyoxime-p.-chloré. Le dosage de l'azote a donné les résultats suivants : Az, 13.82; calculé, 14.10. Point de fusion, 199°; mêmes propriétés physiques.

Le p.-bromophénylglyoxime $C^6H^4BrC(AzOH)CH(AzOH)$ s'obtient ^{(4) (1)} aussi par l'action de l'hydroxylamine, en milieu alcalin et à chaud, sur les dérivés monobromé et dibromé de la méthyl-p.-bromophénylcétone. On opère dans les conditions indiquées pour la préparation du dérivé chloré correspondant; mais on emploie, pour 10 gr. de cétone dibromée, 5^{gr}, 8 de chlorhydrate d'hydroxylamine et 6 à 7 gr. de carbonate de sodium. Poudre cristalline incolore, fusible à 171-172°, insoluble dans l'eau, très soluble dans les alcools méthylique et éthylique, soluble dans le benzène bouillant, peu soluble à froid dans ce dissolvant, très peu soluble dans la ligroïne et le sulfure de carbone, même à l'ébullition. L'analyse a donné les résultats suivants : Az trouvé, 11.59 et 11.44; calculé, 11.52.

III. — *Sur quelques dérivés halogénés de l'acétanilide.*

Afin d'établir avec certitude l'identité des anilides obtenus par la transposition moléculaire des cétoximes halogénées décrites plus haut, j'ai préparé directement un certain nombre de ces produits, en faisant réagir les chlorures de chloracétyle et de bromacétyle sur l'aniline p.-chlorée ou p.-bromée. L'action est très vive; on la rend plus régulière et plus tranquille en diluant les chlorures d'acides dans le sulfure de carbone. Les produits sont purifiés par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant. Ce sont des cristaux incolores, solubles à chaud dans l'alcool, peu solubles à froid dans ce dissolvant. Points de fusion :

Chloracétanilide p.-chloré	167-168°
Chloracétanilide p.-bromé	179-180°
Bromacétanilide p.-chloré.....	161°
Bromacétanilide p.-bromé	168-169°

N° 86. — Propriétés cristallographiques des benzylidène, méthyl et éthylsalicylidène et anisal-camphres et leurs produits de réduction; par M. J. MINGUIN.

Depuis quelque temps, nous avons entrepris l'étude cristallographique d'un certain nombre de composés du camphre. Les résultats obtenus ont été consignés succinctement dans les *Comptes Rendus*. Nous avons rassemblé tous ces renseignements épars et nous venons les publier avec quelques détails dans le *Bulletin de la Société chimique*.

Les composés dont nous parlerons dans ce mémoire ont été préparés par M. A. Haller, en faisant réagir les aldéhydes correspondantes sur le camphre sodé (1).

Benzylidène-camphre droit C^8H^{14} $\begin{matrix} \text{C}=\text{CH}-\text{C}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{CO} \end{matrix}$. — Ce corps

appartient au système orthorhombique. L'angle du prisme est de $111^\circ, 45'$.

La relation axiale est : $0,6774 - 1 - 0,96854$.

Le premier terme désigne l'axe antérieur, le 2° l'axe latéral et le 3° l'axe vertical.

Les faces observées habituellement sont : $mpg_3 a_1 b_{1/2} e_1 e_2 e_{1/2}$.

Les faces $b_{1/2}$ sont en général peu développées; a_1 et e_1 font quelquefois disparaître p et m . Le plus souvent le cristal est formé par $pmg_3 b_{1/2} e_1 a_1$; il est presque géométriquement régulier et ne possède pas de facettes hémiedriques.

Angle des normales.

Notation de Lévy.	Notation de Miller.	
mm'	110-110	$68^\circ 15'$
mg_3	110-120	19°
$mb_{1/2}$	110-111	30°
pa_1	001-101	$54^\circ 57'$
pe_1	001-011	$44^\circ 05'$
$pe_{1/2}$	001-021	$62^\circ 30'$
$pb_{1/2}$	001-111	60°

Benzylidène-camphre gauche. — Ce corps est absolument identique à son inverse optique. Comme lui, il ne présente pas de facettes hémiedriques.

(1) *Comptes rendus*, t. 113.

Benzylidène-camphre racémique. — Il a été obtenu en faisant cristalliser un mélange à parties égales de droit et de gauche. Les cristaux de ce composé sont bien différents de ceux de ses composants actifs. Ils appartiennent au système monoclinique. Angle du prisme $119^{\circ}10'$. L'inclinaison est de 25° , c'est-à-dire que β l'angle de la clinodiagonale avec l'axe vertical est de 115° . La forme la plus générale est $pmh_1 b_{1/2} d_{1/2}$. La face p est très développée ainsi que les faces $b_{1/2}$ et $d_{1/2}$ qui, la plupart du temps, suppriment la zone m . Les cristaux ont la forme de tables minces.

La relation axiale est : $0,6477 - 1 - 0,73611$.

Angle des normales.

Notation de Lévy.	Notation de Miller.	
mm'	$110-\bar{1}\bar{1}0$	$60^{\circ}50'$
mh_1	$110-100$	$30^{\circ}25'$
ph_1	$001-100$	65°
$pb_{1/2}$	$001-\bar{1}11$	$58^{\circ}15'$
$pd_{1/2}$	$001-111$	$39^{\circ}40'$

Anisal-camphre droit C^8H^{14} $\begin{array}{c} \diagup C=CH^{(4)} C^6H^4OCH^3^{(4)} \\ | \\ CO \end{array}$. — Prismes

orthorhombiques de $114^{\circ}15'$.

La relation axiale est : $0,6441 - 1 - 0,33503$.

Les faces observées sont : $mg_1 g_3 a_1 e_1 e_{1/2} b_{1/2}$.

Les faces $b_{1/2}$ sont excessivement développées; $a_1 e_1 e_{1/2} g_1$ le sont très peu. Ici encore nous n'avons pas rencontré de facettes hémédriques.

Angle des normales.

Notation de Lévy.	Notation de Miller.	
mm'	$110-\bar{1}\bar{1}0$	$65^{\circ}35'$
ma_1	$110-101$	$67^{\circ}10'$
$mb_{1/2}$	$110-111$	$57^{\circ}30'$
mg_3	$110-120$	$19^{\circ}45'$
$a_1 b_{1/2}$	$101-111$	17°
$e_1 b_{1/2}$	$011-111$	26°
$e_{1/2} b_{1/2}$	$021-111$	$30^{\circ}35'$
$e_1 e_{1/2}$	$011-021$	$15^{\circ}45'$

Anisal-camphre gauche. — Ce corps est absolument identique à son isomère droit.

Anisal-camphre racémique. — Il est obtenu en faisant cristalliser, au sein de l'éther, parties égales d'anisal-camphre droit et d'anisal-camphre gauche. Il cristallise comme ses composants

actifs en prismes orthorhombiques avec les mêmes dérivations. Quelques faces cependant manquent aux extrémités du cristal.

Méthylsalicylidène-camphre droit $C^8H^{14} \begin{matrix} \swarrow C=CH^{(1)} C^6H^4-OCH^3_{(2)} \\ \searrow CO \end{matrix}$

— Cristallise en prismes monocliniques de $93^\circ, 10'$ dont l'inclinaison est de $23^\circ, 13'$, c'est-à-dire que l'angle $\beta = 113^\circ, 13'$.

La relation axiale est : 1,0285 — 1 — 1,2156.

La forme la plus générale est $pmg_1 a_1 h_1 e_2$; g_1 est peu développé, tandis que h_1 l'est beaucoup. Nous n'avons toujours pas rencontré de facettes hémiedriques.

Angle des normales.

Notation de Lévy.	Notation de Miller.	
mm'	110- $\bar{1}\bar{1}0$	$86^\circ 50'$
mp	110-001	$73^\circ 22'$
mh_1	110-100	$43^\circ 35'$
ph_1	001-100	$66^\circ 47'$
pa_1	001- $\bar{1}01$	$63^\circ 55'$
pe_2	001-012	$29^\circ 23'$
$a_1 h_1$	$\bar{1}01$ -100	$49^\circ 30'$

Ethylsalicylidène-camphre droit $C^8H^{14} \begin{matrix} \swarrow C=CH^{(1)} C^6H^4OC^2H^3_{(2)} \\ \searrow CO \end{matrix}$

— Se présente sous forme de tables peu épaisses appartenant au système monoclinique. L'angle du prisme est de $103^\circ, 8'$ et l'inclinaison de 26° , c'est-à-dire $\beta = 116^\circ$.

La relation axiale est : 0,88289 — 1 — 1,1732.

Les faces habituelles sont $pmg_1 h_1 e_1 h_{1/2}$; $e_1 g_1 h_1$ manquent quelquefois. Ici encore absence de facettes hémiedriques.

Angle des normales.

Notation de Lévy.	Notation de Miller.	
mm'	110- $\bar{1}\bar{1}0$	$76^\circ 52'$
mh_1	110-100	$38^\circ 26'$
$mb_{1/2}$	110- $\bar{1}\bar{1}1$	34°
mp	110-001	$70^\circ 05'$
pe_1	001-011	$46^\circ 30'$
ph_1	001-100	64°
$pb_{1/2}$	001- $\bar{1}\bar{1}1$	77°

D'après ce qui précède, nous voyons que la substitution de radicaux plus ou moins complexes dans le groupe CH^2 du camphre

abaisse la symétrie, car le camphre est hexagonal. Ceci a d'ailleurs été constaté par MM. Cazeneuve et Morel dans une substitution beaucoup plus simple (1) : dérivés monohalogénés et bihalogénés. Ils ont de plus constaté un certain isomorphisme dans les deux séries. Dans le cas des alcampbres nous ne pouvons plus parler d'isomorphisme, cependant nous ferons quelques remarques à ce sujet. Si nous jetons un coup d'œil sur les dérivés qui cristallisent dans le système orthorhombique, nous constatons facilement une certaine similitude cristalline. Les angles du prisme sont peu différents ($111^{\circ}, 45' - 114^{\circ}, 15'$) ; aussi trouvons-nous dans la zone m un angle voisin de 160° , correspondant à une face g_3 . Cette similitude cristalline qui a son maximum dans la zone m s'aperçoit encore dans d'autres zones.

Si nous considérons maintenant le benzylidène-camphre racémique, le méthylsalcyclidène et éthylsalcyclidène camphres, nous constatons qu'ils ont le même degré de symétrie, inférieur au premier groupe et qu'ils ne diffèrent pas beaucoup dans la zone ph_1 , car les inclinaisons respectives des prismes $25^{\circ}, 23^{\circ}, 13, 26^{\circ}$. De plus, le méthylsalcyclal-camphre dérivé en ortho, présente cristallographiquement moins de symétrie que son isomère en para (anisylidène-camphre). Ajoutons que dans cette série nous n'avons pas constaté de facettes hémédriques. Cependant nous montrerons dans la suite que les figures de corrosion décèlent nettement la structure dissymétrique de ces composés.

Produits de réduction des dérivés précédents.

En traitant les composés ci-dessus par l'amalgame de sodium, M. A. Haller (2) a obtenu des alcoyl-camphres identiques à ceux qui résultent de l'action des chlorures alcooliques (notamment du chlorure de benzyle) sur le camphre sodé.

Voici les constantes cristallographiques de ces produits de réduction.

Benzyl-camphre droit C^8H^{14} $\begin{matrix} \text{CH-CH}^2\text{-C}^6\text{H}^5 \\ \text{CO} \end{matrix}$. — Ce corps se

présente sous la forme de prismes orthorhombiques de $99^{\circ}, 05$. Il ne possède que la modification a_1 qui est suffisamment développée pour faire disparaître la face p .

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1885, t. 44, p. 161.

(2) *Comptes rendus*, t. 122, p. 1548.

La relation axiale est : 0,8525 — 1 — 1,1262.

Angle des normales.

Notation de Lévy.	Notation de Miller.	
mm'	110- $\bar{1}\bar{1}0$	80° 55'
ma_1	110-101	52° 20'
$a_1 a_1$	101- $\bar{1}01$	105° 50'

Anisyl-camphre C^8H^{14} $\begin{array}{c} \text{CH-CH}^2 \text{C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3 \\ | \\ \text{CO} \end{array}$ ⁽¹⁾ ⁽⁴⁾. — Ce corps se

présente sous la forme de prismes orthorhombiques de 105°, 45'. Les faces observées habituellement sont $mg_1 g_3 a_1 e_1 b_{1/2}$. Les dômes sont en général très développés ainsi que les faces g_3 .

La relation axiale est : 0,7567 — 1 — 0,8466.

Angle des normales.

Notation de Lévy.	Notation de Miller.	
mm'	110- $\bar{1}\bar{1}0$	74° 15'
mg_3	110-120	19° 15'
$mb_{1/2}$	110-111	35° 45'
$a_1 b_{1/2}$	101-111	28° 45'
$e_1 b_{1/2}$	011-111	40° 10'
$e_1 g_1$	011-010	49° 10'
$g_1 g_3$	010-120	33° 30'

Méthylsaligényl-camphre. — Cet isomère de l'anisyl-camphre ne cristallise pas assez nettement pour que nous ayons pu déterminer ses constantes géométriques; néanmoins, nous croyons pouvoir assurer que ce corps appartient au système orthorhombique.

Ethylsaligényl-camphre C^8H^{14} $\begin{array}{c} \text{CH-CH}^2\text{-C}^6\text{H}^4\text{-OC}^2\text{H}^5 \\ | \\ \text{CO} \end{array}$. — Ce

corps cristallise dans le système orthorhombique. L'angle du prisme est 110°. Les faces observées sont $mg_1 g_3 h_1 a_1 e_{1/2}$. Par suite du développement de $e_{1/2}$, a_1 manque souvent.

La relation axiale est : 0,7002 — 1 — 0,2721.

Angle des normales.

Notation de Lévy.	Notation de Miller.	
mm'	110- $\bar{1}\bar{1}0$	70°
mh_1	110-100	35°
mg_3	110-120	19° 30'
$e_{1/2} g_1$	021-010	62° 10'
$e_{1/2} e_{1/2}$	021- $\bar{0}\bar{2}1$	56° 25'
$a_1 h_1$	101-100	68° 45'

A propos de ces produits de réduction, nous pouvons faire à peu près les mêmes remarques que pour les al-camphres précédents :

Nous dirons d'abord que nous n'avons pas observé de facettes hémiedriques. La similitude cristalline, dont nous avons parlé, existe encore dans les dérivés de réduction. Nous rencontrons encore, en effet, dans la zone mm^1 un angle voisin de 160° correspondant à une face g_3 . Cela tient d'ailleurs, comme nous l'avons déjà dit, à ce que l'angle du prisme, chaque fois que nous avons la dérivation g_3 , ne varie pas beaucoup. En effet, cet angle a pour valeur 111° dans le benzal-camphre, 114° dans l'anisal, 105° dans l'anisyl, 110° dans l'éthylsaligényl.

Cette remarque a déjà été faite sur plusieurs dérivés du camphre par Zépharovich (1).

Les produits de réduction sont tous orthorhombiques, même quand le corps primitif est monoclinique. Les deux atomes d'hydrogène semblent avoir pour effet de modifier plus spécialement les dômes pour augmenter la symétrie.

N° 87. — Sur la solubilité de quelques résines tendres ; par M. Ch. COFFIGNIER.

Les différents auteurs qui ont traité la question de la solubilité des résines tendres sont en désaccord absolu dans le plus grand nombre des cas. Et cela s'explique d'ailleurs, car aucun d'eux n'indique d'une façon précise les conditions dans lesquelles il a opéré ; il n'est même pas dit si l'expérience a été faite en présence d'un excès de résine ou d'un excès de dissolvant.

C'est pourquoi j'ai cru utile de reprendre l'étude de la solubilité de quelques résines tendres, cette question présentant un intérêt de premier ordre dans la fabrication des vernis.

Pour chaque cas, j'ai opéré de deux façons différentes : 1° en plaçant 10 gr. de résine dans une cartouche (Hülsen), en papier Schleicher, et en épuisant pendant 5 heures au soxhlet ; 2° en traitant 10 gr. de résine par 50 cc. de dissolvant, à l'ébullition, pendant une heure, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant ; filtrant l'insoluble et lavant dans chaque cas avec 100 cc. du dissolvant employé. Les proportions de 10 gr. de résine pour 50 cc. de dissolvant constituent un mélange où, au point de vue préparation d'un vernis, le dissolvant se trouve encore en notable excès.

(1) *Sitzb. Akad. Wien*, 1876, p. 73 ; 1877, p. 1 ; 1881, p. 83,

DAMMAR

J'ai opéré sur un dammar de Batavia dont j'ai déterminé les constantes :

D_{14}	1,031
Point de fusion.....	100°
Chiffre de l'acide.....	35,5
Indice de Köttstorfer.....	39,2

Essence de térébenthine. — Tous les auteurs indiquent une solubilité complète ; au bout de quelques mois on constate un dépôt dû à une partie de la résine abandonnant la dissolution.

Alcool éthylique. — Les différentes indications de solubilité que j'ai trouvées sont les suivantes :

<i>Livache</i> (1).....	Dissolution facile à l'ébullition.
<i>Romain</i> (2).....	— —
<i>Halphen</i> (3).....	L'alcool froid à 92° dissout 75.28 0/0 soit un insoluble de 24.72 0/0.
<i>Thomson</i>	L'alcool froid à 92° dissout 57 0/0 soit un insoluble de 43 0/0.
<i>Dict. de chimie de Würtz</i>	Partiellement soluble.

J'ai trouvé avec l'alcool à 95°

	Au soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0 : 1 ^{er} essai	28.08	28.55
— 2 ^e —	28.65	"

Pendant les premiers siphonages au soxhlet le liquide ne passe pas limpide, de sorte que le résultat obtenu en filtrant le liquide du ballon, que j'appelle insoluble à froid, ne représente pas exactement de l'insoluble à froid.

Voici comment j'obtiens les chiffres de 28.08 et de 28.65.

Insoluble dans la cartouche.....	26.98
— à froid.....	1.10
	28.08
Insoluble dans la cartouche.....	27.50
à froid.....	1.15
	28.65

(1) *Vernis et huiles siccatives.*

(2) *Fabrication des vernis (Encyclopédie Roret).*

(3) *Couleurs et vernis.*

Alcool amylique. — Solubilité indiquée :

Halphen Aucune solubilité.

solubilité constatée :

	Au soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	13.50	12.43

Quand on évapore une solution de dammar dans l'essence de térébenthine et qu'on épuise ce résidu par l'alcool amylique, on arrive à le dissoudre complètement.

Chlorotorme. — Solubilité indiquée :

Livache..... Incomplètement soluble.

J'ai constaté, au contraire, une solubilité complète.

Benzine. — Solubilités indiquées :

Livache..... Incomplètement soluble.

Halphen Solubilité parfaite.

J'ai constaté une solubilité complète à chaud et un très léger trouble par refroidissement.

Éther. — D'après tous les auteurs la solubilité n'est pas complète. M. Halphen indique 20/0 d'insoluble.

Solubilité trouvée :

	Au soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0 : 1 ^{er} essai	3.75	3.50
— 2 ^e —	»	3.23
Insoluble dans la cartouche.....		0.80
— à froid.....		2.95
		<u>3.75</u>

Tétrachlorure de carbone. — J'ai essayé ce dissolvant, car on a tenté depuis plusieurs années de l'employer dans l'industrie des vernis (1). Je n'ai pas trouvé d'observations sur son action dissolvantes, mais j'ai constaté qu'il dissolvait la résine dammar complètement à l'ébullition.

Acétate d'amyle. — Je n'ai pas trouvé d'observations d'auteurs. Solubilité trouvée :

	Au soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	2.76	2.70
Insoluble dans la cartouche.....		1.24
— à froid.....		1.52
		<u>2.76</u>

(1) Brevet A. Le Roy, 19 novembre 1899.

Par ébullition, on arrive à dissoudre la résine complètement à chaud, l'insoluble ne se forme que par refroidissement.

SANDARAQUE

J'ai opéré sur de la sandaraque en larmes, m'ayant donné les constantes suivantes :

D ₁₄	1,073
Point de fusion.....	145°
Chiffre de l'acide.....	139,7
Indice de Köttstorfer.....	154,3

Essence de térébenthine. — Solubilités indiquées :

<i>Romain</i>	Solubilité complète.
<i>Naudin</i> (1).....	— —
<i>Livache</i>	— incomplète.
<i>Halphen</i>	Peu soluble.
<i>Guibourt</i> (2).....	Insoluble.
<i>Dorvault</i> (3).....	Soluble.

Voici les chiffres que j'ai trouvés :

	Au soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	82.04	73.62

L'épuisement au soxhlet est difficile, une partie de l'insoluble traverse la cartouche et vient adhérer aux parois du soxhlet; j'ai lavé à l'éther et évaporé la solution dans une capsule tarée.

Insoluble dans la cartouche.....	81.62
Partie insoluble attachée au soxhlet.....	0.42
	<u>82.04</u>

Les chiffres que je fournis expliquent pourquoi je n'ai jamais pu réussir à préparer un vernis, dit « vernis d'or » en employant une formule donnée par Tingry (4), formule qu'il est étrange de retrouver dans presque tous les traités de fabrication des vernis.

Cette formule est la suivante :

Laque en grain.....	125 ^{gr}
Sandaraque.....	125
Sang dragon.....	15
Curcuma.....	2
Gomme-gutte.....	2
Térébenthine de Venise.....	65
Verre pilé.....	190
Essence de térébenthine.....	1 ^{kg}

(1) *Fabrication des vernis.*

(2) *Histoire naturelle des drogues simples.*

(3) *Officine de pharmacie pratique.*

(4) *Traité théorique et pratique sur l'art de faire et d'appliquer les vernis.*

La térébenthine de Venise seule est complètement soluble dans l'essence de térébenthine.

J'ai constaté que la sandaraque entre complètement en dissolution à chaud dans les essences d'aspic, de romarin, de cajeput. L'essence de lavande ne la dissout pas complètement, mais je n'ai pas déterminé l'insoluble.

Alcool éthylique. — Solubilité complète reconnue par tous les auteurs, moins le dictionnaire de chimie de Würtz qui indique, d'après Johnston, une solubilité incomplète. J'ai constaté une solubilité complète et facile.

Alcool amylique. — Je n'ai pas trouvé d'indications. La solubilité est complète.

Chloroforme. — Je n'ai pas trouvé d'indications. Solubilité reconnue :

	Au soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	54.40	56.00

Benzine. — Solubilités indiquées :

<i>Livache</i>	Très peu soluble.
<i>Dorvault</i>	Peu soluble.

Solubilité trouvée :

	Au soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0 : 1 ^{er} essai	85.35	68.28
— 2 ^e —	84.12	67.43

Éther. — Solubilités indiquées :

<i>Romain</i>	Peu soluble.
<i>Naudin</i>	—
<i>Livache</i>	Très soluble.
<i>Guibourt</i>	Peu soluble.
<i>Dorvault</i>	Soluble.

La dissolution est complète et facile.

Acétone. — Je n'ai pas trouvé d'indications. J'ai constaté une dissolution complète et facile à chaud.

Tétrachlorure de carbone. — Je n'ai pas trouvé d'indications. Solubilité reconnue :

	Au soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	77.98	79.00

Acétate d'amyle. — La dissolution est complète et facile à l'ébullition. Pour ce dissolvant également je n'ai pas trouvé d'indications.

MASTIC

J'ai opéré sur du mastic en larmes, dont voici les constantes :

D ₁₄	1,057
Point de fusion	95°
Chiffre de l'acide	63,1
Indice de Köttstorfer	70,1

Essence de térébenthine. — Tous les auteurs sont d'accord pour indiquer une solubilité complète à chaud.

Alcool éthylique. — Solubilités indiquées :

<i>Livache</i>	10 0/0 d'insoluble.
<i>Halphen</i>	—
<i>Dict. de chimie de Würtz (1)</i> ...	Incomplètement soluble.
<i>Guibourt</i>	—
<i>Dorvault</i>	10 0/0 d'insol. avec l'alcool bouillant.

Solubilité reconnue :

	Au soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0 : 1 ^{er} essai	36.19	16.48
— 2 ^e —	37.21	17.24
Insoluble dans la cartouche		31.75
Partie insoluble attachée au soxhlet		1.92
Partie insoluble ayant traversé la cartouche et détachée pendant le séchage à l'étuve		1.92
Insoluble à froid		0.60
		36.19

J'ajouterai qu'en opérant à l'ébullition, en présence d'un grand excès d'alcool, je suis arrivé à des insolubles variant de 12 à 15 0/0.

Alcool amylique. — Dissolution complète et facile.

Benzine. — Solubilités indiquées :

<i>Halphen</i>	Peu soluble.
<i>Dorvault</i>	Entièrement soluble.

J'ai constaté une solubilité complète.

Chloroforme. — Dissolution complète et facile.

Éther. — Tous les auteurs sont d'accord pour donner une solubilité complète.

(1) D'après Johnston.

Acétone. — Solubilités indiquées :

<i>Livache</i>	Complètement soluble à chaud.
<i>Halphen</i>	Soluble dans la moitié de son poids à froid.

J'ai trouvé :

	Au soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	9.50	10.20
Insoluble dans la cartouche.....		6.30
— à froid.....		3.20
		9.50

Tétrachlorure de carbone. — Dissolution complète à chaud.

Acétate d'amyle. — Dissolution complète à chaud.

J'avais pensé que l'épuisement au soxhlet me donnerait une solubilité plus grande ; or, dans bien des cas, j'ai constaté, au contraire, une solubilité plus faible que par simple ébullition. J'attribue le fait à deux causes : 1° à la température plus élevée dans le second traitement, ce qui facilite, pour ces résines tendres un commencement de dépolymérisation ; 2° à la prise en masse pâteuse de certaines résines, notamment du mastic dans le traitement à l'alcool, ce qui empêche un bon épuisement.

Les chiffres que je donne ne peuvent pas être d'une précision absolue, d'abord parce que, même en choisissant les résines avec soin, on retrouve, joint à l'insoluble réel, tous les petits débris étrangers enfermés à l'intérieur des morceaux de résine. Ensuite, la filtration de l'insoluble est parfois impossible, la résine insoluble s'attachant aux parois du ballon ; le lavage est alors difficile et il faut reprendre cet insoluble par un dissolvant volatil approprié, puis évaporer la solution dans une capsule tarée. Les causes d'erreur se trouvent ainsi considérablement augmentées.

N° 88. — Sur le coefficient d'impuretés des eaux-de-vie ;
par M. A. CARDOSO-PEREIRA.

Il résulte des nombreuses analyses faites au laboratoire municipal de Paris (1), que les alcools d'industrie et les eaux-de-vie de vin ont, respectivement, des coefficients d'impuretés de 0,0176 et 0,5184,

(1) Ch. GIRARD et L. CUNIASSE, *Manuel pratique de l'analyse des alcools et des spiritueux*. Paris, 1899, p. 282 et suiv.

en moyenne. De plus, MM. Girard et Cuniasse affirment que « pour l'alcool de vin ce coefficient est rarement inférieur à 0,300, quand cet alcool est exempt d'alcool d'industrie ajouté frauduleusement (1) ». M. Lusson, cité par ces mêmes auteurs, considère que cette somme n'est jamais inférieure à 0,3400 dans une eau-de-vie pure.

En ce qui concerne les eaux-de-vie portugaises, il me semble que ce chiffre doit être abaissé. En effet, sur une série de 27 échantillons, d'origine authentique, dont j'ai fait l'analyse par la méthode de MM. Girard, Rocques et Mohler, j'ai trouvé 9 eaux-de-vie de vin avec des coefficients entre 0,1483 et 0,2822. Voici les détails de ces 9 analyses :

NUMÉROS d'ordre.	DENSITÉ.	ALCOOL p. 100 en volume.	EXTRAIT par litre.	IMPURETÉS P. 100 D'ALCOOL ABSOLU.					COEFFI- CIENT d'impu- retés.
				Acidité.	Aldé- hydes.	Furfurol.	Éthers.	Alcools supé- rieurs.	
1	0,8241	93.95	0,6720	0,0150	0,0211	0,0004	0,1360	0,0132	0,1757
4	0,8715	77.78	0,0280	0,0747	0,0369	0,0008	0,0180	0,0806	0,2110
10	0,8718	77.88	0,1440	0,0400	0,0128	0,0005	0,0671	0,1618	0,2822
13	0,9301	52.44	0,0800	0,0411	0,0196	0	0,0872	0,0972	0,2451
14	0,8698	78.80	0,1200	0,0213	0,0015	0,0001	0,0981	0,1382	0,2792
16	0,8592	81.80	0,0120	0,0176	0,0048	0,0001	0,0645	0,1329	0,2199
25	0,8245	92.86	0,0440	0,0025	0,0050	traces	0,1099	0,0309	0,1483
26	0,8736	76.55	0,2160	0,0344	0,0048	0,0019	0,1149	0,0998	0,2558
27	0,8708	78.46	0,2120	0,0325	0,0310	0,0010	0,1059	0,1066	0,2770

Du reste, M. X. Rocques (2) a présenté déjà quelques analyses d'eaux-de-vie avec des coefficients plus bas que celui indiqué par MM. Girard et Lusson, et le Congrès de chimie appliquée de 1900 (3) a voté que « dans le cas d'expertise légale, la petitesse du coefficient ne soit pas, à elle seule, considérée comme une preuve suffisante d'une addition d'alcool d'industrie aux eaux-de-vie naturelles (4) ».

(1) *Ibid.*, p. 230.

(2) X. ROCQUES, *Analyse des alcools et des eaux-de-vie*. Paris s/d, p. 156 et suiv. — Le coefficient le plus bas présenté par M. Rocques est de 0,1724 (Armagnac très vieux, p. 160).

(3) *Bulletin de l'Association des chimistes*, numéros du 1^{er} et 2 juillet 1900.

(4) Travail du laboratoire de l'Inspection générale des vins, à Lisbonne, le 7 avril 1902. (Directeur : M. le Dr Hugo Mastbaum).

N° 89. — Nouvelle diastase réductrice extraite du Koji-japonais et secrétée par l' « *Eurotium Orizæ* » : la Jacquemase ; par M. M.-Emm. POZZI-ESCOT.

On sait depuis longtemps que les *amylomycètes* voisins de l'*eurotium orizæ* donnent quand on les cultive sur du riz un mélange diastasique connu sous le nom de *koji* ou de *taka*, ce mélange est un agent saccharifiant très puissant (1).

Cette diastase se rencontre sous deux états dans le commerce, ou bien en petits gâteaux aplatis où la moisissure se mêle à du riz grossièrement décortiqué ; ou bien sous forme d'une poudre amorphe, jaunâtre, sans odeur, d'un goût agréable, soluble dans l'eau et non hygroscopique. Le premier produit paraît constituer uniquement le *koji* ou levure japonaise proprement dite, le second est la *taka-diastase*, c'est le produit actif du *koji* isolé par l'alcool.

La *taka-diastase* est un mélange qui renferme une diastase saccharifiante, voisine sans doute de celle du malt, tout à fait identique même, mais que l'on considère comme différente, parce qu'elle ne donne pas de coloration bleue par l'eau oxygénée et la teinture alcoolique de résine de gaïac. Cette remarque a donné libre cours à toute une série d'hypothèses très spéculatives (2).

Le travail que j'ai récemment communiqué à l'Académie (3) réduit à néant toutes ces ingénieuses hypothèses ; j'ai montré en effet, que la teinture alcoolique de résine de gaïac cesse de donner des indications acceptables en présence de diastases réductrices, car celles-ci réduisent le gaïacozonide bleu qui tend à se former par l'oxydation de l'acide gaïaconique.

J'ai affirmé d'autre part (4), à la suite d'essais préliminaires que le *koji* est un mélange diastasique très complexe contenant en particulier des diastases de réduction.

Les faits suivants établissent l'existence de ces diastases de réduction et montrent qu'elle se différencie nettement du *philothion* de de Rey-Pailhade.

1° On sait que la coloration bleue prise par l'émulsion blanche de résine de gaïac sous l'influence d'un oxydant, résulte de l'oxy-

(1) Pozzi-Escot, *Les diastases et leurs applications*, p. 164. — L'*Eurotium Orizæ* a été découvert en 1878 par Ahlburg.

(2) TAKAMINE, *Journ. of chem. Ind.*, 1901.

(3) *Comptes rendus*, t. 134, p. 518.

(4) Actions catalytiques des hydrogénases (*Bull. Soc. chim.*, t. 27, p. 280).

dation de l'acide gaïaconique se transformant en gaïacozonide; d'autre part, les réducteurs ramènent le gaïacozonide à l'état d'acide gaïacozonique, l'expérience se fait facilement avec le ferri cyanure et l'acide sulfureux.

On constate aussi facilement que si dans une solution bleue de gaïacozonide, on introduit une parcelle de *koji*, le gaïacozonide est promptement réduit et ramené à l'état incolore et la plus ou moins grande rapidité de cette réduction permet de se faire une idée de la teneur en diastases réductrices du mélange.

2° J'ai montré que les hydrogénases — le philothion en particulier — se conduisent vis-à-vis de l'eau oxygénée comme le ferait une vraie substance catalytique; je rappelle que cette propriété a été signalée par M. Oscar Lœw, de Tokio, au sujet de la Catalase (1). Il est facile de constater que, si on introduit dans un tube à essai une solution étendue d'eau oxygénée, puis une parcelle de *koji*, il se produit bientôt une vive décomposition de l'eau oxygénée avec production d'oxygène pur entièrement absorbable par le pyrogallol et la potasse.

3° Sous l'action des réducteurs puissants le carmin d'indigo est réduit et passe à l'état d'indigo réduit incolore; M. J. de Rey-Pailhade a signalé que le *philothion* était capable d'une action du même genre; j'ai pu vérifier le fait un grand nombre de fois au cours de mes recherches et avec M. de Rey-Pailhade, je considère que cette décoloration par action diastasique est caractéristique des diastases hydrogénantes: *la diastase du koji introduite dans un flacon contenant une solution étendue de carmin d'indigo et vide d'air décolore celui-ci*. Il y a donc bien eu une action réductrice, ce dont on s'assure en constatant qu'au contact de l'oxygène, il y a réoxydation.

4° Par digestion suffisamment prolongée du *koji* avec une solution alcoolique faible, additionnée de thymol, on obtient une solution limpide après filtration, qui possède les propriétés du mélange solide, celles-ci sont donc bien dues à un ferment d'ordre diastasique; en effet, par filtration on a éliminé la totalité des substances solides inertes, susceptibles d'exercer une action catalytique propre et une partie des éléments figurés, par addition de thymol on s'oppose à l'intervention de toute action microbienne proprement dite.

Cette solution décolore le gaïacozonide, décompose l'eau oxygénée, réduit le carmin d'indigo; elle ne donne pas lieu à une

(1) Pozzi-Escot, Sur une nouvelle diastase (*Revue gén. de Chimie*, 1902).

production d'hydrogène sulfuré quand on la met au contact de soufre pulvérisé.

5° La solution dont il vient d'être question, introduite dans un mélange équimoléculaire de ferrieyanure de potassium et de perchlorure de fer en solution très étendue, y provoque la formation d'un précipité bleu, caractéristique d'une action réductrice; le *kōji* lui-même se montre très actif dans cette circonstance (1).

Le précipité bleu qui se forme est un mélange de bleu de Prusse et de bleu de Turbull, résultant d'une réduction partielle et du ferrieyanure et du chlorure ferrique, ainsi qu'il est facile de s'en assurer par des essais séparés.

6° Les actions précédentes n'ont pas lieu si on porte le *kōji* ou son extrait, à une température supérieure à 65°.

7° Les faits qui précèdent établissent donc nettement qu'on se trouve en présence d'une action diastasique d'ordre particulier, se rapprochant de celles signalées soit par M. J. de Rey-Pailhade, soit par nous, au sujet du *philothion*, mais la diastase en cause se sépare nettement du *philothion* en ce qu'elle ne peut pas agir comme agent d'hydrogénation vis-à-vis du soufre libre. Il s'agit donc d'une diastase nouvelle, de l'ordre du *philothion* quoi que essentiellement différente; c'est une diastase réductrice dans toute l'acception du mot.

Je propose donc d'abandonner le nom d'*hydrogénase* proposé avec beaucoup de logique, par M. J. de Rey-Pailhade, pour caractériser la nouvelle classe de diastases à laquelle devait appartenir le *philothion* qui, dans l'idée de M. de Rey-Pailhade n'était pas unique; et d'adopter celui de *réductase*, plus conforme aux faits et s'accordant mieux avec les propriétés caractéristiques de ma nouvelle diastase, sans déparer le moins du monde celles du *philothion*.

La diastase de M. de Rey-Pailhade se caractérisait en effet par l'hydrogène de son groupement labil. hydrogène qu'elle est apte à fixer sur du soufre en naturel ou combiné, il paraissait donc logique de faire de cette remarquable propriété le caractère principal, éminemment caractéristique des diastases analogues et de les appeler des *hydrogénases*.

Jusqu'ici le *philothion* a été le seul représentant de ce groupe nouveau et rien ne pouvait faire présumer que les diastases du même ordre ne jouiraient pas de propriétés hydrogénantes vis-à-vis du soufre.

(1) J'ai indiqué dans une communication faite à l'Académie de médecine (25 mars 1902, présentation de M. Armand Gautier), que cette réaction pouvait être utilisée pour la recherche des hydrogénases sur les coupes d'organes.

Or, la diastase que j'ai extraite du *koji* est une diastase de réduction au même titre que le *philothion*, mais ne jouit pas de propriétés hydrogénantes vis-à-vis du soufre ; c'est donc le caractère d'agent réducteur qui doit être considéré comme primordial dans cette série et en toute logique, les individus de cette famille seront des *réductases*.

Pour rappeler que cette diastase a été découverte au laboratoire de recherches scientifiques de M. Georges Jacquemin, mon maître, je propose de l'appeler, *Jacquemase*.

(Laboratoires de recherches scientifiques de M. Georges Jacquemin,
à Malzéville.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur la cristallisation de l'oxyde de chrome; Alfred DITTE (*C. R.*, t. 134, p. 336-343; 10.2.1902). — Considérant la production de CrO^3 cristallisé lorsqu'on chauffe un mélange de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ et de NaCl , l'auteur attire l'attention sur ce fait que le rendement est extrêmement faible si l'on remplace NaCl par KCl . Il montre que la formation de CrO^3 cristallisé est dû à la formation transitoire de chlorochromate de sodium qui se détruit immédiatement en donnant un mélange de O , Cl et CrO^2Cl^2 ; c'est la décomposition de ce dernier qui donne naissance à l'oxyde de chrome en paillettes. Avec KCl , il y a bien aussi formation de chlorochromate de K , mais ce dernier est beaucoup plus stable que celui de Na et ne se décompose qu'à une temp. élevée et sans former de CrO^2Cl^2 , ce qui explique la non formation, dans ce cas, d'oxyde cristallisé.

R. MARQUIS.

Sur le chlorure de praséodyme; C. MATIGNON (*C. R.*, t. 134, p. 425; 17.2.1902). — Le chlorure $\text{PrCl}^3 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ se déshydrate dans l'air sec; chauffé dans un courant de HCl , il perd $6\text{H}^2\text{O}$ à 108° et le dernier à 185° . Le chlorure à $7\text{H}^2\text{O}$ fond vers 105° , il est soluble à raison de 334,2 p. dans 100 p. d'eau à 13° , la densité de cette solution à $16/4^\circ$ est de 1.687. La chaleur de dissolution du chlorure à $7\text{H}^2\text{O}$ est de $+5^{\text{cal}},3$ à 17° . Le chlorure anhydre est vert pâle, il fond au rouge, sa chaleur de dissolution est $+33^{\text{cal}},9$ à 18° , il est sol. dans l'alcool, insol. dans l'éther.

R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 MAI 1902.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. FRÉMONT (Jean), 39, avenue d'Antin.

Sont nommés membres non résidents :

M. LEMOULT, maître de conférences à la Faculté des sciences de Lille ;

M. DIRAT (Jean), pharmacien de 1^{re} classe, 5, rue Saint-Étienne, à Toulouse ;

M. SALGUÈS, ingénieur des Arts et Manufactures, 23, rue Saint-Étienne, à Toulouse ;

M. HOCHSTETTER, ingénieur en chef des établissements Kuhlmann, rue des Canonnières, à Lille ;

M. SANSON, 87, rue Barthélemy-Delespaul ;

M. LAMBERT, préparateur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lille.

Sont proposés pour être membres résidents : p 1824

M. VADAM (Philippe), ancien expert du Laboratoire municipal, 29, rue Mogador, présenté par MM. GUERBET et LAFAY ;

M. BÉRANGER (Lucien), 6, rue de Lesdiguières, présenté par MM. MOISSAN et CHABRIÉ.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. FEYT (Léon), pharmacien de 1^{re} classe, 48, rue Bayard, à Toulouse, présenté par MM. DE LA ACENA BATTILANA et ZAMANOS ;

M. le Dr PELET (L.), professeur de chimie à l'Université de Lausanne, 3, place Chaudron, à Lausanne, présenté par MM. GUYE et BÉHAL ;

M. DEMOLIS (Louis), docteur ès-sciences, 21, Corraterie, à Genève, présenté par MM. GUYE et BÉHAL.

M. KLOBB fait hommage à la Société de deux opuscules intitulés : *Etude cristallographique de quelques sels lutécobaltiques*.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert ;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach ;

Le *Bulletin mensuel de l'Association des docteurs en pharmacie des universités de France* ;

La *Revue médico-pharmaceutique*, de Pierre Apéry ;

Le *Bulletin de la société des chimistes belges*.

M. TARDY expose le résultat de ses recherches sur l'essence de badiane de Chine.

Il y a trouvé : Un carbure térébenthénique dextrogyre (pinène), un carbure terpilénique gauche (phellandrène), de l'estragol (paraméthoxyallylbenzène), du terpilénol dextrogyre, de l'anéthol, un sesquiterpène gauche, de l'aldéhyde anisique, de l'acétone anisique, de l'acide anisique et quelques paillettes (fusibles à 64°) d'éther éthylique de l'hydroquinone.

Malgré des recherches attentives, il n'y a pas trouvé de safrol.

M. POURET, poursuivant ses recherches relatives à l'action du bromure d'aluminium sur les dérivés chlorés acycliques, a été amené à étudier l'effet produit par les dérivés halogénés de l'aluminium sur les acides chlorés ; il a obtenu avec les acides chloracétiques des combinaisons définies répondant à la formule $(R-COO)^2Al^2Cl^4$.

Ces corps peuvent être envisagés comme les composés intermédiaires qui se produisent dans la réaction de Friedel et Crafts, relativement à l'action des acides sur les hydrocarbures benzéniques en présence Al^2Cl^6 .

Pour le vérifier, il les a fait réagir sur le benzène ; la combinaison obtenue avec l'acide trichloracétique a bien réagi, elle a fourni de l'acide triphénylacétique et ses produits de décomposition, les acides diphénylacétique et diphénylène-acétique. L'étude de ces composés n'est pas terminée mais la communication de M. Delacre dans la dernière séance a conduit M. Pouret à communiquer ces premiers résultats.

MM. BOUVEAULT et WAHL ont réussi à réduire le nitro-isobutylène sans en séparer l'azote et ils ont obtenu l'isobutyraldoxime.

Ils ont cherché à étendre cette réaction à tous les nitrés α β non saturés. Le nitrostyrolène, produit de condensation de l'aldéhyde benzoïque et du nitrométhane, a pu en effet être transformé dans l'oxime de l'aldéhyde phénylacétique.

La condensation des aldéhydes de la série grasse avec le nitrométhane a fourni à M. Henry non pas des nitrés non saturés, mais des alcools secondaires nitrés. Les auteurs ont réussi à déshydrater ces derniers au moyen du chlorure de zinc en solution acétique. Le nitro-isohexylène et le nitro-octylène provenant de la condensation avec le nitrométhane des aldéhydes isovalérique et cinnanthylique ont fourni les oximes correspondants, l'isobutylal-doxime et l'octanal-doxime.

La régénération des aldéhydes en partant de leurs oximes se fait bien dans le dernier cas, mais mal dans celui de l'aldéhyde phénylacétique à cause de sa grande altérabilité.

Il n'en est pas moins vrai que l'ensemble de ces réactions permet de passer d'une manière simple d'une aldéhyde $R\text{-CHO}$ à son homologue supérieur $R\text{-CH}^2\text{-CHO}$.

M. WYROUBOFF communique un procédé de séparation de la glucine à l'état de pureté.

M. MOISSAN présente une note de M. Wedekind sur l'action des acides chlorhydrique, bromhydrique et fluorhydrique sur l'acide monopersulfurique.

M. BÉHAL présente une note de MM. Seyewetz et Biot sur les combinaisons du tétrazoditolylsulfite de sodium avec les amines aromatiques et les phénols et leur transformation en colorants azoïques.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 19 AVRIL 1902.

Présidence de M. JUILLARD, président.

La correspondance comprend une lettre de M. le ministre de l'Agriculture annonçant que la subvention annuelle accordée à notre Société a été votée pour l'année 1902.

M. le président donne lecture des nouveaux statuts de la Société chimique de Paris qui portera à l'avenir le nom de Société chimique de France. La nouvelle Société tâchera d'augmenter le nombre de ses sections de province, dont celles de Nancy et de Lyon ont été les premières créées

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 2 MAI 1902.

Présidence de M. JUILLARD.

A propos de la lecture de ce procès-verbal, M. Gensoul rappelle que le nom de Société chimique de France qui va être donné à la Société chimique de Paris, avait déjà été proposé en 1857, lors de la fondation de celle-ci. M. Gensoul était alors trésorier de la nouvelle Société, qui ne comptait primitivement que douze membret dont cinq français seulement. En raison de cette majorité étrangère, le nom de Société chimique de Paris fut préféré à celui de Société chimique de France.

M. SEYEWETZ a étudié avec M. BIOT les combinaisons du tétrazoditolylsulfite de sodium avec les amines aromatiques et les phénols, ainsi que la transformation de ces composés en colorants azoïques.

Les auteurs décrivent le mode d'obtention et les propriétés des combinaisons obtenues avec les amines suivantes : *aniline*, *ortho et paratcludine*, α et β *naphtylamine* et leurs dérivés éthylés, *paraphénylène diamine*. On fait réagir les solutions aqueuses de tétrazoditolylsulfite de sodium sur celles des chlorhydrates d'amines, en employant une molécule de dérivé tétrazosulfité pour deux molécules d'amines.

Le produit brut cristallin ainsi obtenu est recristallisé dans l'eau alcoolique. On obtient des paillettes brillantes jaune clair avec l'aniline, de petites aiguilles rougeâtres avec l'orthotoluidine, des cristaux microscopiques jaunes avec les naphtylamines, de petites aiguilles brun clair avec la β éthylnaphtylamine, etc.

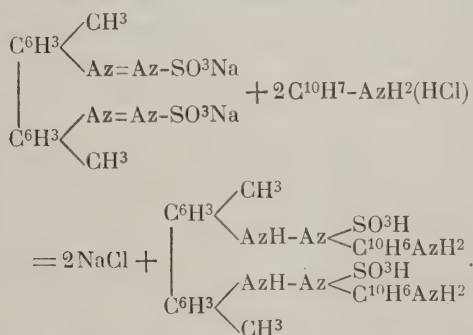
Ces combinaisons sont peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool, insolubles dans l'éther, le benzène et le chloroforme. Elles se décomposent par l'ébullition prolongée avec les acides étendus, en dégageant de l'acide sulfureux. Les alcalis étendus les dédoublent à l'ébullition, en leurs composants tétrazosulfite alcalin et amine.

Les solutions de ces combinaisons sont faiblement colorées en jaune clair. Sous l'action de la lumière, elles deviennent très rapidement d'une couleur variant du jaune orangé foncé au rouge orangé.

L'action de la lumière se manifeste encore mieux sur des papiers imprégnés de ces solutions et séchés dans l'obscurité.

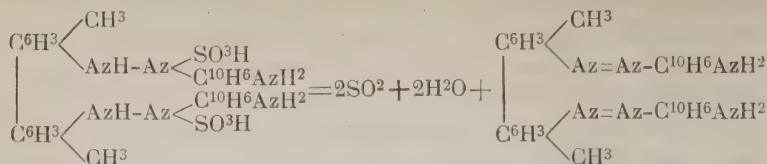
On peut obtenir cette même transformation des combinaisons en matières colorantes, mais beaucoup plus lentement, par l'ébullition prolongée de leurs solutions alcooliques. Les auteurs ont isolé les matières colorantes ainsi formées et les ont identifiées aux couleurs azoïques obtenues par réaction du tétrazoditolyle sur les amines entrant dans ces combinaisons.

La détermination de la composition centésimale de ces composés, leur mode d'obtention et leurs propriétés ont conduit les auteurs à admettre qu'ils proviennent de la réaction de deux molécules d'amine sur une de dérivé tétrazosulfité avec élimination de chlorure de sodium. Il n'y a plus, du reste, ni chlore ni sodium dans les combinaisons pures. Avec l' α naphtylamine, par exemple, la formation du composé non colorant pourrait être représentée par l'équation :



Ces combinaisons ne dégagent pas d'azote avec les acides étendus; de plus, toutes celles renfermant le groupe amidogène en para, relativement au groupement azoïque sont diazotables. L'hypothèse d'un dérivé diazoamidé doit donc être écartée.

L'équation suivante représenterait la transformation de la combinaison non colorante en matière colorante azoïque :



MM. Seyewetz et Biot n'ont pu obtenir avec les phénols des combinaisons comparables à celles préparées avec les amines.

Les phénols ne paraissent pas se combiner au dérivé tétrazo-sulfite.

M. Corrox a étudié la préparation de l'iodure d'allyle en opérant à froid.

Dans ce but, il traite le produit de la distillation de la glycérine avec l'eau oxygénée, par une lessive de soude, puis l'additionne d'iodure de potassium.

Dans la solution ainsi obtenue, il fait tomber peu à peu de l'hypochlorite de soude également alcalinisé, en agitant constamment. Au bout de quelque temps il se forme un précipité abondant qui ne tarde pas à disparaître. On ajoute de nouveau de l'hypochlorite jusqu'à ce que le liquide reste légèrement louche. On agite avec l'éther qui s'empare de l'iodure d'allyle formé et l'abandonne par évaporation spontanée sur une couche d'eau. Il est essentiel que l'évaporation se fasse en présence de l'eau, sans quoi l'iodure est entraîné par les vapeurs d'éther et disparaît. En présence de l'eau, au contraire, il gagne le fond du flacon et l'on est à l'abri des pertes.

L'iodure d'allyle a été identifié par son odeur, sa densité et son point d'ébullition.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 90. — Sur un nouveau mode de préparation de l'oxygène au moyen de l'oxylithe; par M. George F. JAUBERT.

Le peroxyde de sodium et le peroxyde de potassium sont très riches en oxygène actif, c'est-à-dire susceptible d'être dégagé à

l'état gazeux. Le peroxyde de sodium en contient 20,5 0/0, celui de sodium et de potassium, 29,09 0/0, et celui de potassium, 33,8 0/0. Ceci revient à dire que 1 kg. de chacun de ces corps est capable de dégager 158 l., 224 l. et 260 l. d'oxygène à la température ordinaire. J'ai songé à utiliser ces corps pour la préparation industrielle de l'oxygène et faciliter son transport à l'état latent dans un corps solide susceptible de le restituer à froid sous la simple action de l'eau.

Ces substances que j'ai désignées sous le nom d'*oxylithe* sont préparées par l'industrie sous forme d'agglomérés cubiques du poids de 100 gr.

Produit dérivé du sodium. — Le peroxyde de sodium est aggloméré par simple compression après avoir été mélangé avec la quantité théorique d'un permanganate soluble (Na, K, Ca) ou d'un hypochlorite, ou d'une trace d'un sel de nickel, de cuivre, etc., de façon à décomposer l'hydrate de peroxyde de sodium, qui se forme sous l'action de l'eau et qui est stable à froid. Le permanganate et l'hypochlorite, à l'encontre des sels de nickel ou de cuivre, ne joue pas un simple rôle catalytique, mais prend part à la réaction; il est réduit à l'état de sesquioxyde avec dégagement d'oxygène.

Produit dérivé de l'alliage de sodium et potassium. — L'alliage liquide de sodium et potassium (NaK) s'oxyde très facilement: quelques gouttes versées sur une feuille de papier à filtrer et étalées avec un agitateur s'enflamment spontanément à l'air. L'alliage peroxydé dans un courant d'air sec, donne une poudre orangée qui répond sensiblement à la formule NaKO^3 . Le produit étant fortement hygroscopique on obtient souvent des chiffres variables pour l'oxygène.

L'analyse du produit a été effectuée de plusieurs façons: le potassium et le sodium ont toujours été titrés par une solution décimale d'acide chlorhydrique. L'oxygène dégagé a été soit mesuré dans un nitromètre de Lunge, soit pesé dans un appareil à dégagement du genre de ceux utilisés pour le dosage de l'acide carbonique.

L'oxygène, enfin, a été analysé de deux façons: soit dans un tube de 100 cc. divisé en dixièmes, que M. Chabaud construit spécialement pour les fabriques d'oxygène travaillant par la baryte ou l'électrolyse, la liqueur absorbante étant l'ammoniaque cuivreux. Avec cet appareil on obtient toujours un titre de 100 0/0.

Ce procédé est trop grossier pour l'oxygène des peroxydes qui est chimiquement pur. Il est nécessaire de faire l'opération sur le

mercure dans un eudiomètre. On fait passer une parcelle de la substance dans l'eudiomètre, puis une quantité d'eau insuffisante pour la décomposition totale. On ajoute ensuite l'hydrogène.

Voici le résultat d'un dosage :

Oxygène dégagé dans l'eudiomètre.....	4,25 ^{cc}
Gaz + hydrogène pur ajouté	20,04
Après l'étincelle.....	7,30
Volume disparu	12,74
1/3 volume disparu = O pur.....	4,246
Impuretés : 4,250 — 4,246.....	0,004
Titre de l'oxygène 0/0	99.99

L'oxygène obtenu au moyen de l'*oxylithe* est intéressant à divers points de vue. Tout d'abord à cause de la facilité de sa formation : le premier appareil venu, du genre Kipp, suffit à en préparer des milliers de litres; ensuite à cause de sa pureté absolue.

J'ai eu l'occasion d'employer cet oxygène pour des combustions organiques, ainsi que pour des analyses de gaz, et il m'a toujours donné d'excellents résultats.

N° 91. — Sur une préparation du phosphure d'hydrogène gazeux; par M. F. BODROUX.

Parmi les phosphures métalliques, il en existe un certain nombre qui, traités par l'eau ou par les acides, laissent dégager de l'hydrogène phosphoré plus ou moins pur. Tel est le cas du phosphure de calcium utilisé couramment dans les laboratoires, tel est aussi le cas des phosphures d'aluminium et de magnésium.

M. Matignon (1) utilise pour la préparation de l'hydrogène phosphoré gazeux l'action des acides étendus sur le phosphure d'aluminium. Comme ce dernier composé est assez difficile à obtenir, nous proposons pour remplir le même but un produit moins pur, mais qui a l'avantage de pouvoir être préparé en quelques instants.

On fait un mélange, aussi intime que possible, de deux parties d'aluminium en poudre et d'une partie de phosphore rouge qu'on enflamme soit directement, soit par l'intermédiaire d'un carré de papier sur lequel il a été déposé. La combustion s'effectue rapidement avec une flamme jaune éclatante, il se dégage des vapeurs

(1) Bull. Soc. chim., t. 23, p. 498.

d'anhydride phosphorique et il reste une masse grisâtre qui renferme du métal inaltéré, de l'oxyde et du phosphure d'aluminium.

Traitée par l'eau froide, cette substance se décompose lentement en laissant dégager de l'hydrogène phosphoré pur. La réaction est plus énergique si on emploie de l'eau tiède, mais il ne faut pas dépasser une cinquantaine de degrés, car alors le produit obtenu renferme des traces d'hydrogène. La proportion de cet élément est d'autant plus grande qu'on se trouve plus près du point d'ébullition de l'eau.

Lorsqu'on fait usage pour cette préparation d'une solution acide, le gaz qui se dégage tumultueusement est un mélange d'hydrogène et de PH^3 , d'où ce dernier corps peut être facilement isolé au moyen d'une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux.

Dans l'expérience précédente on peut remplacer avec avantage l'aluminium par le magnésium. On fait un mélange à poids égaux de poudre de magnésium et de phosphore rouge. L'opération doit être faite avec précaution, en agissant sur de petites quantités à la fois, car sous l'influence d'un frottement un peu fort, le produit pourrait prendre feu brusquement. On enflamme le mélange et la combustion achevée il reste une substance jaunâtre, que l'eau froide décompose énergiquement avec dégagement d'hydrogène phosphoré pur.

Il est nécessaire si l'on veut recueillir facilement le phosphure de magnésium, d'étendre le mélange de phosphore rouge et de métal en couche mince, sur une large surface. La combustion met ainsi quelques instants à s'effectuer et l'on évite la projection d'une partie de la combinaison formée.

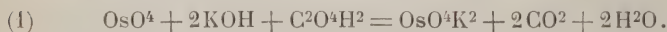
(Faculté des sciences de Poitiers.)

N° 92. — Sur les sels complexes de l'osmium : Osmyloxalate de potassium ; par MM. M. VÈZES et L. WINTREBERT.

I. *Action de l'acide oxalique sur une solution potassique de peroxyde d'osmium.* — Si l'on ajoute progressivement de l'acide oxalique cristallisé à une solution de peroxyde d'osmium dans une lessive de potasse, en maintenant le mélange à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on observe successivement les phénomènes suivants :

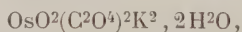
Tout d'abord, la potasse et le peroxyde étant en excès par rapport à l'acide oxalique, on constate que le mélange, primitivement coloré en rouge brun foncé, prend la teinte rouge violet caracté-

ristique des solutions d'osmiate de potassium OsO_4K^2 , en même temps qu'il se produit un dégagement de gaz carbonique : l'osmiate de potassium formé dans la liqueur joue donc dans ces conditions un rôle réducteur, et agit sur le peroxyde d'osmium comme le font l'alcool ou l'azotite de potassium dans les méthodes classiques de préparation de l'osmiate de potassium, signalées pour la première fois par Fremy (*Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. **12**, p. 516 ; 1844). La réduction qui s'opère dans la liqueur peut dès lors être représentée par l'équation



Si l'on augmente la dose d'acide oxalique employé, on voit apparaître, au sein de la liqueur violette, un précipité noir pulvérulent qui est, selon toute vraisemblance, l'acide osmique OsO_4H^2 décrit par Morahit et Wischin (*Zeit. anorg. Ch.*, t. **3**, p. 156 ; 1893). Ce corps, qui se produit toutes les fois qu'un osmiate se trouve en liqueur acide, prend naissance ici par suite de la présence d'un petit excès d'acide oxalique par rapport à la quantité correspondant à l'équation (1).

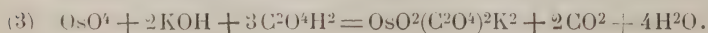
L'addition d'une nouvelle quantité d'acide oxalique a pour effet de redissoudre ce précipité en donnant une liqueur opaque, d'un brun noirâtre, qui enfin, maintenue à l'ébullition, avec addition d'un excès d'acide oxalique suffisant pour que la liqueur finale soit nettement acide, se décolore en majeure partie, en donnant une solution jaune brun clair. Par refroidissement, celle-ci abandonne des cristaux bruns, présentant, au microscope, l'aspect de fines aiguilles prismatiques biréfringentes. Comme on le verra plus bas, la composition de ces cristaux peut être représentée par la formule



et il convient de leur donner le nom d'osmyloxalate de potassium. Ce sel résulte de la réaction suivante, effectuée entre l'osmiate (ou l'acide osmique) formé d'abord, et l'excès d'acide oxalique employé (ou son sel monopotassique) :



Abstraction faite des produits intermédiaires, l'équation suivante, obtenue par sommation des équations (1) et (2), exprime la formation du même sel à partir des matières premières mises en œuvre, peroxyde d'osmium et potasse :



Des deux réactions (1) et (2) qui concourent à la formation de l'osmyloxalate de potassium, la seconde se produit très rapidement : on verra plus loin qu'une solution d'osmiate de potassium, traitée par un excès d'acide oxalique, donne presque aussitôt un dépôt abondant d'osmyloxalate. Au contraire, la première de ces réactions, la réduction du peroxyde, ne s'effectue que lentement et par une ébullition prolongée. Si, en effet, à une quantité donnée de peroxyde dissous dans la quantité équivalente de potasse, on ajoute en une seule fois un excès d'acide oxalique [un peu plus que les trois molécules exigées par l'équation (3)], on obtient presque aussitôt la décoloration finale de la liqueur, et celle-ci, par refroidissement, abandonne de l'osmyloxalate ; mais elle n'en fournit qu'une quantité très faible, et il se dépose en même temps, à l'état fondu, puis à l'état solide, la majeure partie du peroxyde employé. Si l'on chauffe de nouveau le tout, on verra l'osmyloxalate et le peroxyde se redissoudre ; après une heure d'ébullition, un nouveau refroidissement fournira beaucoup plus d'osmyloxalate et beaucoup moins de peroxyde que dans le cas précédent. Enfin la disparition complète du peroxyde et sa transformation intégrale en osmyloxalate ne pourront être observées que si l'on prolonge encore l'ébullition pendant quelques heures.

II. *Préparation de l'osmyloxalate de potassium.* — En conséquence de ces observations, le mode opératoire suivant devra être employé dans la préparation de l'osmyloxalate de potassium.

Une quantité connue, au moins approximativement, de peroxyde d'osmium (20 gr. par exemple), sera placée dans un ballon de deux litres avec une solution aqueuse de potasse pure (15 gr. dans 500 cc. d'eau distillée) et un excès d'acide oxalique cristallisé (50 gr.), de telle manière que la potasse et surtout l'acide oxalique soient en excès par rapport aux quantités relatives exigées par l'équation (3). Le col du ballon sera relié à un réfrigérant ascendant par un joint disposé de manière à éviter autant que possible le contact des vapeurs de peroxyde avec des substances organiques : rodage à l'émeri, ou ligature de caoutchouc sur deux tubes de diamètre peu différent, pénétrant profondément l'un dans l'autre, et constitués, l'un par le tube du réfrigérant, l'autre par le col étiré du ballon. Enfin on ajustera de la même façon, à l'extrémité supérieure du réfrigérant ascendant, un tube à boules contenant une petite quantité d'une solution de potasse, destinée à retenir le peu de vapeurs de peroxyde qui pourrait échapper à la condensation.

L'appareil étant ainsi disposé, on porte à l'ébullition le contenu

du ballon ; il se dégage, avec du gaz carbonique, des vapeurs de peroxyde qui vont se condenser dans le réfrigérant et retombent à l'état fondu dans le ballon. On poursuit l'ébullition jusqu'au moment où l'on voit cesser ce dégagement de vapeurs de peroxyde, ce qui exige plusieurs heures (3 heures au moins avec les quantités indiquées plus haut). Pendant cette période, on aura eu soin de renouveler fréquemment le contenu du tube à boules, la solution de potasse qu'il contient se transformant en carbonate par l'effet du gaz carbonique dégagé, et devenant par là beaucoup moins capable d'arrêter les vapeurs osmiques : la décoloration partielle qu'elle subit alors, passant du rouge brun foncé au jaune clair, indique le moment où ce renouvellement est nécessaire.

Lorsqu'on ne voit plus de vapeurs de peroxyde se condenser dans le réfrigérant, on cesse de chauffer : il y aurait inconvénient à prolonger l'ébullition, qui, surtout en présence d'un grand excès d'acide oxalique, pourrait donner naissance à des produits de réduction de l'osmyloxalate. On laisse refroidir, dans le ballon même, la liqueur limpide obtenue, qui fournit bientôt un important dépôt cristallin d'osmyloxalate de potassium. Après refroidissement complet, on décante tout le contenu du ballon dans un entonnoir de Büchner, dans lequel le dépôt cristallin est rapidement débarrassé de son eau mère par aspiration à la trompe. On achève ensuite de le dessécher par compression dans du papier à filtrer.

Conduite avec les précautions qui viennent d'être indiquées, l'opération n'est pas dangereuse, car la récolte des cristaux peut être faite sans que l'on soit gêné par l'odeur de peroxyde. En outre, son rendement est presque quantitatif (38 gr. pour 20 gr. de peroxyde) : il ne manque en général que la quantité de sel correspondant aux vapeurs de peroxyde recueillies dans les solutions potassiques du tube à boules, et qui pourront être utilisées dans une opération ultérieure.

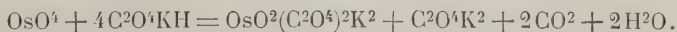
Ajoutons enfin que l'osmyloxalate de potassium, étant extrêmement peu soluble à froid, aussi bien dans les solutions des sels alcalins usuels que dans l'eau, s'obtient tout aussi facilement en présence de ces sels : par suite, sa préparation constitue un excellent moyen pour récupérer, sous forme d'un sel stable et bien défini, l'osmium des résidus qui en contiennent, toutes les fois qu'on pourra faire dégager ce métal à l'état de peroxyde, même mélangé à des vapeurs acides diverses.

III. *Autres modes de préparation.* — A côté du mode fondamental de préparation qui vient d'être décrit, on peut employer,

pour obtenir l'osmyloxalate de potassium, deux autres procédés qu'il convient de mentionner ici.

Le premier, dont l'existence confirme un des points essentiels de la théorie émise plus haut, consiste à produire directement la seconde des deux réactions par lesquelles nous avons expliqué la formation de l'osmyloxalate à partir du peroxyde. Il suffit, en effet, de faire une solution concentrée d'osmiate de potassium, et de la traiter à chaud par un excès d'acide oxalique, pour obtenir aussitôt, par refroidissement du mélange et conformément à l'équation (2), un abondant dépôt d'osmyloxalate. La faible stabilité des solutions aqueuses d'osmiate de potassium, qui, surtout à chaud, se troublent fortement avec dépôt noir d'acide osmique, n'est pas un obstacle à cette opération, ce dépôt se redissolvant, comme on l'a vu plus haut, dans un excès d'acide oxalique : on peut, du reste, rendre ces solutions relativement stables, par l'addition d'une petite quantité de potasse ; dans ce cas, le précipité noir d'acide osmique n'apparaîtra que transitoirement pendant le cours de la réaction, lorsque l'acide oxalique, ajouté à la dissolution sous forme cristallisée, ne s'y sera encore que partiellement dissous.

On peut obtenir encore le même sel en faisant digérer du peroxyde d'osmium avec une solution concentrée de bioxalate de potassium. Le mélange étant fait à froid et abandonné dans un flacon bouché à l'émeri, on n'observe d'abord aucune réaction ; mais, au bout de quelques mois, le peroxyde solide a disparu, et l'on trouve au fond du flacon de beaux cristaux d'osmyloxalate de potassium. La réaction effectuée peut être représentée par l'équation suivante :



Lente à froid, elle est accélérée par une élévation de température ; mais dans ce cas, plus encore que dans le cas précédent, il est nécessaire de déboucher de temps en temps le flacon, pour éviter que le gaz carbonique qui s'y dégage lentement n'y cause une pression excessive. Ajoutons que cette méthode, moins pratique que les précédentes s'il s'agit d'obtenir rapidement des quantités notables d'osmyloxalate de potassium, est au contraire la seule qui convienne si l'on veut obtenir ce sel sous forme de cristaux assez gros pour pouvoir se prêter à des mesures gonio-métriques.

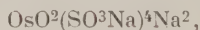
IV. *Composition.* — L'analyse de l'osmyloxalate de potassium présente des difficultés particulières, qui n'existent pas dans le

cas des oxalates complexes des autres métaux de la mine de platine : la facilité avec laquelle l'osmium très divisé s'oxyde au contact de la moindre trace d'oxygène libre, en fournissant des vapeurs de peroxyde, exige en effet que toutes les opérations de l'analyse soient effectuées dans un courant d'hydrogène parfaitement exempt d'air.

Le mode opératoire que nous avons adopté devant être décrit en détail par l'un de nous dans un prochain mémoire, nous nous bornerons à indiquer ici les résultats obtenus. Les analyses I, II, III, IV, V ont porté sur des échantillons préparés par le peroxyde d'osmium, l'acide oxalique et la potasse ; l'analyse VI, sur un sel obtenu à partir de l'osmiate ; l'analyse VII, sur un sel préparé par le peroxyde et le bioxalate de potassium.

	Calculé.		Trouvé.							
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Moy.
Os	191.0	37.21	»	37.59	37.46	37.55	»	37.34	37.41	37.41
2K.....	78,3	15.25	»	15.06	15.27	15.51	»	15.24	15.40	15.24
4C.....	48,0	9.35	»	»	»	»	9.53	»	»	9.53
10O.....	160,0	31.17	par différence							30.78
2H ² O	36.0	7.02	6.93	»	7.19	7.02	»	7.03	»	7.04
OsO ² (C ² O ⁴) ² K ² , 2H ² O .	513.3	100.00	»	»	»	»	»	»	»	100.00

L'analyse, indépendamment des preuves d'un ordre différent qui seront données plus loin, suffit donc déjà à prouver que l'osmyloxalate de potassium est un dérivé de l'osmium hexavalent, un osmyl sel comparable à l'osmylsulfite de sodium



récemment décrit par Rosenheim et Sasserath (*Zeit. anorg. Ch.*, t. **21**, p. 124, 1899), et aux sels d'osmyldiammonium, notamment au chlorure



dont la constitution a été élucidée, en 1881, par Wolcott Gibbs (*Am. chem. Journ.*, t. **3**, p. 223).

V. *Propriétés.* — L'étude cristallographique de l'osmyloxalate de potassium, que nous devons à l'obligeance de M. H. Dufet, maître de conférences de minéralogie à l'Ecole normale, conduit aux résultats suivants :

Cristaux tricliniques, formés des faces : $p(001)$, $f^{1/2}(111)$ dominantes, $h^1(100)$, $g^1(010)$, $d^{1/2}(1\bar{1}1)$, $b^{1/2}(11\bar{1})$, $x(1\bar{3}1)$, $y(1\bar{3}1)$. Les

trois dernières sont rares et très petites ; les faces p et $d^{1/2}$ sont souvent imparfaites.

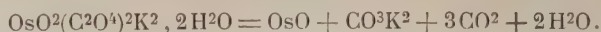
Paramètres $a : b : c :: 0,50044 : 1 : 1,05503$

Le signe optique est positif. Un des axes optiques coïncide sensiblement avec la normale à $p(001)$. Le plan des axes fait un angle de 47° avec l'arête $pf^{1/2}(001)$ (111), et de 77° avec l'arête $pg^1(001)$ (010). L'angle des axes, observé dans l'air sur la face p , est de $64^\circ, 1/2$, l'axe incliné sur la normale se trouvant du côté de l'angle $f^{1/2}g^1$ (111) (010).

Le dichroïsme est notable ; dans p , la couleur est jaune verdâtre pour les vibrations parallèles au plan des axes, et brun jaunâtre pour les vibrations perpendiculaires au plan des axes.

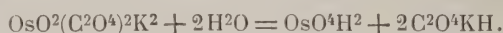
Les cristaux d'osmyloxalate de potassium, à l'état sec, sont d'une stabilité relativement grande. Chauffés aux environs de 80° , ils s'effleurissent et perdent leur eau de cristallisation, sans que le sel anhydre paraisse subir la moindre décomposition, aussi bien dans le vide ou dans l'air que dans l'hydrogène ou le gaz carbonique. Si on le chauffe plus fortement, en opérant dans le vide pour éviter l'action oxydante de l'air sur les produits probables de sa décomposition, ce n'est qu'aux environs de 180° qu'on le voit noircir, et manifester par là un commencement d'altération. Cette décomposition, qui devient complète lorsqu'on atteint la température du rouge sombre, fournit uniquement du gaz carbonique : la mesure de son volume montre qu'il s'en dégage trois molécules par molécule du sel (Calculé, 25.7 du sel hydraté ; trouvé 27.2, 26.9, 27.2, 27.3, 27.1 ; moyenne 27.1). Le résidu noir de cette décomposition ne contient pas l'osmium à l'état métallique, car, chauffé dans un courant d'hydrogène, il fournit de la vapeur d'eau : la récolte et la pesée de cette eau montrent qu'il s'en forme une molécule par molécule du sel (Calculé, 3.51 du sel hydraté ; trouvé, 3.74) ; par suite, l'osmium existe dans ce résidu à l'état de protoxyde. Le poids relatif de ce résidu correspond du reste sensiblement à celui qu'exige, par rapport à une molécule de sel mis en œuvre, la formule $OsO + CO^3K^2$ (Calculé, 67.3 du sel hydraté ; trouvé, 65.3, 65.5, moyenne, 65.4). Enfin ce résidu, soit avant, soit après réduction dans l'hydrogène, présente une réaction fortement alcaline, est très déliquescent, et fait effervescence par les acides ; il contient donc un carbonate alcalin, qui paraît partiellement dissocié, comme l'indiquent les écarts que présentent les nombres cités plus haut avec les nombres théoriques. Par suite,

la décomposition par la chaleur de l'osmyloxalate de potassium peut être représentée par l'équation



L'osmyloxalate de potassium est très peu soluble dans l'eau froide, mais sa solubilité augmente notablement quand la température s'élève. Elle est sensiblement nulle, même à chaud, dans de l'eau chargée de chlorure de potassium.

Les solutions ainsi obtenues sont fort peu stables : portées à 80° environ, elles se troublent aussitôt avec production d'un dépôt noir d'acide osmique résultant de la réaction



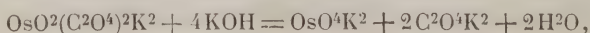
En même temps elles émettent l'odeur caractéristique du peroxyde d'osmium, dont la formation paraît due à la grande oxydabilité de l'acide osmique en présence de l'air et de l'eau, mise en évidence par Moraht et Wischin (*loc. cit.*, p. 156).

La même décomposition se produit à froid, mais plus lentement.

Elle est empêchée par la présence d'une petite quantité d'oxalate de potassium, et surtout d'acide oxalique ou de bioxalate. Par suite, la décomposition qu'éprouve le sel au contact de l'eau pure sera limitée par la présence du bioxalate formé. A froid, la dose d'acide oxalique nécessaire pour donner de la stabilité à une solution concentrée d'osmyloxalate, est très faible : 1/10 cc. d'une liqueur oxalique demi-normale suffit pour empêcher la décomposition de 100 cc. de solution saturée. Toutefois cette dose doit être augmentée, si la solution qu'il s'agit de rendre stable doit être chauffée, en raison de la température à atteindre ; elle doit croître aussi avec la dilution de cette solution.

En présence d'une quantité d'acide oxalique libre suffisante pour assurer la stabilité des solutions obtenues, l'eau dissout environ 0,75 0/0 de son poids d'osmyloxalate à 15°, et 3 0/0 à 50°.

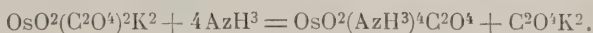
A l'inverse de l'acide oxalique, la potasse facilite la décomposition de l'osmyloxalate de potassium ; mais les produits de la réaction sont différents suivant la façon dont on l'effectue. Si l'on verse lentement une solution légèrement acide d'osmyloxalate dans un excès de lessive de potasse, le mélange prend immédiatement la teinte rouge violet des solutions d'osmiate de potassium, et ce sel, formé conformément à l'équation



se dépose à l'état cristallisé par refroidissement, si l'on a opéré sur des solutions chaudes et suffisamment concentrées.

Supposons au contraire que l'on fasse tomber goutte à goutte la lessive alcaline dans la solution d'osmyloxalate; on verra chaque goutte provoquer, au point où elle tombe dans la liqueur, une coloration brun foncé rappelant celle qui caractérise les solutions de peroxyde dans la potasse. Même si l'agitation du liquide empêche cette formation de colorations locales, on voit sa teinte générale se foncer par l'addition de quantités croissantes d'alcali, et tendre vers le noir. En même temps, il apparaît transitoirement un précipité noir très ténu qui est, selon toute vraisemblance, constitué par de l'acide osmique, et l'on perçoit aussi l'odeur caractéristique du peroxyde d'osmium. Ce n'est que lorsqu'il a été employé un grand excès d'alcali que l'on voit apparaître la teinte violette des solutions d'osmiate.

L'ammoniaque, ajoutée en quantité équivalente à une solution d'osmyloxalate de potassium, fournit un précipité cristallin jaune; c'est l'oxalate d'osmyldiammonium, découvert en 1881 par Wolcott Gibbs (*loc. cit.*, p. 238), et qui prend naissance ici conformément à l'équation



L'acide chlorhydrique, versé en excès sur des cristaux d'osmyloxalate de potassium, les attaque vivement au voisinage de l'ébullition, en dégageant du chlore et donnant une liqueur jaune, qui abandonne par refroidissement des octaèdres réguliers rouge foncé de chloroosmiate de potassium (Os calculé, 39.63 — trouvé, 40.09. — 2KCl calculé, 30.95 — trouvé, 30.37). Cette transformation peut être représentée par l'équation



Toutes ces réactions, qui rattachent l'osmyloxalate de potassium à des composés déjà connus de l'osmium, constituent autant de preuves indirectes de l'exactitude de la formule à laquelle conduit l'analyse de ce sel. Sa transformation en acide osmique ou en osmiate par l'eau ou les alcalis, comme sa préparation par l'osmiate de potassium et l'acide oxalique, s'effectuent sans aucun dégagement gazeux; il ne se produit donc dans ces réactions aucun phénomène d'oxydation ni de réduction, et par suite l'osmyloxalate est, comme l'osmiate, un dérivé de l'osmium hexavalent. La transformation que lui fait subir l'ammoniaque, et dans laquelle

se conserve le groupement $\text{OsO}^2=$ caractéristique des osmylsels, conduit à la même conclusion. Enfin, sa transformation en chloro osmiate, sel dérivé de l'osmium quadrivalent, est accompagnée d'un dégagement de chlore dont le dosage (calculé, 13.8 0/0 du poids de sel mis en œuvre — trouvé 14.1) permet de vérifier quantitativement l'équation écrite plus haut, et par suite fournit la mesure de la différence des valences dont est affecté l'osmium dans l'un et l'autre sel.

La constitution de l'osmyloxalate de potassium étant ainsi bien établie, il devient possible de le prendre comme point de départ pour la préparation d'autres osmyloxalates, et, plus généralement, d'autres osmylsels correspondant comme lui au type $\text{OsO}^2\text{X}^4\text{M}^2$.

Cette étude, poursuivie par l'un de nous, et dont quelques résultats partiels ont déjà été brièvement publiés [L. Wintrebert, Sur quelques osmyloxalates (*C. R.*, 23 juillet 1900 et 1^{er} avril 1901)], fera l'objet d'un prochain mémoire.

(Université de Bordeaux, laboratoire de chimie minérale
de la Faculté des sciences.)

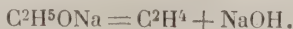
N° 93. — Action de l'alcool éthylique sur l'éthylate de baryte.

Synthèse de l'alcool butylique normal; par M. Marcel GUERBET.

Dans deux notes précédentes insérées au *Bulletin*, j'ai montré (1) que les alcools isoamylique et œnanthylique, chauffés entre 150 et 200° avec leurs dérivés sodés respectifs, doublent et triplent leur molécule avec élimination de soude, pour donner naissance à des alcools deux et trois fois plus condensés. La réaction peut être formulée de la manière suivante :



L'alcool éthylique semblait faire exception, car d'après mes premières expériences (2) on n'obtient en le chauffant à 210° avec son dérivé sodé que des traces d'un composé alcoolique bouillant au-dessus de 100°; il s'élimine cependant une molécule d'eau, mais cette élimination ne porte que sur une molécule d'alcool avec formation d'éthylène :



(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 21, p. 487; t. 25, p. 100.

(2) *Comptes rendus*, t. 128, p. 1002 et t. 132, p. 207.

J'ai pensé que la réaction générale qui ne se produit pour ainsi dire pas avec l'éthylate de sodium, se réaliserait plus facilement avec l'éthylate de baryte et l'expérience a confirmé mon hypothèse.

En chauffant à 230-240° une solution concentrée d'éthylate de baryte dans l'alcool absolu, il se produit, ainsi que nous allons le voir, une petite quantité d'alcool butylique normal en même temps que de l'éthylène, de l'hydrogène, de l'acétate et du carbonate de baryte.

On prépare la solution concentrée d'éthylate de baryte comme le recommande M. Berthelot (1) en dissolvant à froid de la baryte caustique dans l'alcool absolu et portant la solution à l'ébullition. L'éthylate de baryte, moins soluble à chaud qu'à froid, se précipite et il suffit de décanner la plus grande partie de l'alcool surnageant pour avoir une solution concentrée d'éthylate de baryte. Celle qui a servi à mes expériences en renfermait 28,5 0/0.

Cette dissolution est distribuée dans des tubes que l'on scelle à la lampe et que l'on chauffe à 230-240° pendant trois fois vingt-quatre heures. Bien qu'alors la réaction ne soit pas encore complète, il n'est pas utile de chauffer plus longtemps, la réaction devenant de plus en plus lente à mesure que disparaît l'éthylate de baryte dans le mélange.

Toutes les vingt-quatre heures, on ouvre les tubes pour donner issue aux gaz et on les referme de nouveau; sans cette précaution, la plupart des tubes éclateraient sous l'influence de la forte pression due aux gaz qui se forment dans la réaction.

On fait passer les gaz ainsi produits dans une série de cinq flacons laveurs renfermant successivement de l'eau, du brome, une solution de soude, de l'acide sulfurique concentré, de l'alcool absolu; puis on les recueille sur la cuve à eau. Le brome a pour but de retenir l'éthylène, la soude retient les vapeurs de brome, l'acide sulfurique dessèche le gaz; enfin l'alcool absolu est destiné à dissoudre éventuellement le méthane qui se forme, comme M. Destrem l'a montré (2), dans la décomposition pyrogénée de l'éthylate de baryte. Disons de suite qu'il ne s'est pas produit de formène dans mes expériences. On trouve qu'il ne s'est formé qu'une petite quantité de bromure d'éthylène et l'analyse du gaz recueilli sur la cuve à eau montre qu'il est seulement formé d'hydrogène.

Je rappelle que, dans les mêmes circonstances, l'éthylate de

(1) *Ann. Chim. Phys.* (4), t. 30, p. 142.

(2) *Ann. Chim. Phys.* (5), t. 27, p. 23.

sodium et l'alcool éthylique avaient donné de l'éthylène, de l'hydrogène et de l'acétate de soude dans des proportions à peu près identiques à celles indiquées par l'équation :



Le contenu des tubes scellés est alors introduit dans un ballon et distillé au bain d'huile jusqu'à siccité. Le résidu se montre formé d'acétate, de carbonate de baryte et d'éthylate de baryte inaltéré.

Le distillat est rectifié à la colonne Le Bel Henninger; il passe à la distillation entre 76° et 130°, la plus grande partie entre 76° et 80°, c'est de l'alcool éthylique. Comme les premières fractions présentent nettement l'odeur de l'éther acétique, je réunis toutes les fractions et je les fais bouillir à reflux avec de la potasse caustique afin de saponifier les éthers.

On rectifie ensuite un grand nombre de fois et l'on arrive à séparer une petite quantité d'un liquide bouillant à 115-117° comme l'alcool butylique normal et possédant la composition de ce composé.

Analyses. — (I) 0^{gr},2510 de matière ont donné 0^{gr},5798 CO² et 0^{gr},3574 H²O; soit en centièmes : C, 63,00; H, 15,82 — (II) 0^{gr},2751 de matière ont donné 0^{gr},6349 CO² et 0^{gr},3960 H²O, soit en centièmes : C, 62,95; H, 16. La formule C⁴H¹⁰O demande C, 63,16; H, 15,79.

Afin d'identifier d'une manière certaine l'alcool obtenu avec l'alcool butylique normal, j'en ai oxydé 1 gr. par le mélange chromique et j'ai obtenu un acide possédant l'odeur de l'acide butyrique; j'ai ensuite préparé le sel ammoniacal puis l'amide et j'ai pu constater que celui-ci fond à 114-115° comme l'amide butyrique normal.

Il est donc bien démontré qu'il se forme de l'alcool butylique normal dans l'action à 230-240° de l'alcool éthylique sur l'éthylate de baryte; mais la réaction est très lente et ne donne que de faibles rendements. En opérant sur 500 gr. de solution concentrée d'éthylate de baryte, il n'a été obtenu que 3 gr. environ d'alcool butylique : la plus grande partie de l'alcool éthylique reste inaltérée.

Je rappelle que la synthèse des alcools diamylique, dicénanthylique, dicaprylique s'effectue au contraire avec d'excellents rendements et peut servir à leur facile préparation.

Il est un point sur lequel je désire appeler l'attention, c'est la

formation d'une forte proportion de carbonate de baryte dans la réaction de l'alcool sur son dérivé barytique.

Voici, par exemple, le résumé d'une expérience pour déterminer la nature et les proportions des composés fixes, issus de la réaction effectuée sur un tube qui avait été chauffé cinq fois vingt-quatre heures à 220-230°. La partie liquide filtrée était à peine alcaline à la phtaléine du phénol; presque tout l'éthylate de baryte avec donc disparu. Tout le contenu du tube a été traité par l'eau bouillie et chaude et l'on a filtré rapidement à l'abri de l'air. Le carbonate de baryte resté sur le filtre a été lavé et pesé. La solution aqueuse renferme de l'hydrate et de l'acétate de baryte. On dose le premier alcalimétriquement et le second par différence en dosant la baryte totale. On a trouvé ainsi que sur 100 parties d'éthylate de baryte, 1 partie était restée inaltérée, 49 parties s'étaient transformées en acétate et 50 en carbonate de baryte.

Ce carbonate ne peut provenir de la décomposition pyrogénée de l'acétate puisque l'on n'a pu constater la présence du formène dans les gaz issus de la réaction. Il faut donc que, dans les conditions de l'expérience, l'alcool éthylique ait subi sous l'action de la baryte une oxydation totale en eau et acide carbonique, réaction non signalée jusqu'ici à ma connaissance.

N° 94. — Action des alcools propylique et butylique normaux sur leurs dérivés sodés respectifs. Synthèse des alcools dipropylique et dibutylique; par M. Marcel GUERBET.

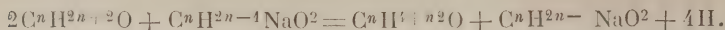
Les alcools propylique et butylique normaux, chauffés entre 220 et 230° avec leurs dérivés sodés respectifs, donnent naissance à des alcools deux fois plus condensés, les alcools dipropylique et dibutylique, conformément aux réactions suivantes :



Il se produit en même temps le sel de soude de l'acide correspondant à l'alcool mis en réaction.

Dans des mémoires antérieurs, j'ai déjà montré que, dans les mêmes conditions, on obtenait l'alcool butylique normal $\text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}^2\text{-CH}^2\text{OH}$ au moyen de l'alcool éthylique $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{OH}$, l'alcool diamylique $\text{C}^{10}\text{H}^{22}\text{O}$ au moyen de l'alcool amylique inactif $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$, l'alcool dicianthylique $\text{C}^{14}\text{H}^{30}\text{O}$ au moyen de l'alcool œnanthylique $\text{C}^7\text{H}^{16}\text{O}$.

La réaction semble donc être générale et peut être exprimée par la formule :



Les alcools propylique et butylique normaux bouillant à des températures peu élevées, l'opération s'effectue en tubes scellés.

Ces deux alcools se comportent exactement de même; voici comment on opère, par exemple, avec l'alcool propylique.

L'alcool employé bouillait à 97-98°. On en a versé 15 gr. dans chaque tube avec 1 gr. de sodium dont on a hâté la dissolution en chauffant au bain d'huile. Lorsque tout le sodium a été ainsi transformé en alcoolate de soude, on a scellé les tubes à la lampe et on les a chauffés 12 heures à 220-230°. On les a ensuite ouverts à la lampe pour donner issue aux gaz formés, que l'on recueille après les avoir fait barboter successivement dans l'eau et dans le brome. On a scellé de nouveau les tubes pour les chauffer encore pendant 12 heures à la même température.

Le brome n'a pas fixé trace de propylène; j'ai montré antérieurement que l'alcool éthylique, dans les mêmes conditions, donne une grande quantité d'éthylène.

Le gaz dégagé est exclusivement formé d'hydrogène; il se produit en assez grande abondance pour faire éclater la plupart des tubes, si l'on ne prend pas la précaution de lui donner issue après 12 heures de chauffe. Avec cette précaution, au contraire, tous les tubes résistent et c'est à peine si le verre en est attaqué.

Leur contenu est devenu presque entièrement solide, par suite de la formation de propionate de soude. On l'introduit dans un ballon distillatoire que l'on chauffe jusqu'à 200°; on recueille ainsi un mélange d'alcool propylique, d'éther propylpropionique et d'alcool dipropylique. Au résidu de la distillation, on ajoute de l'eau et l'on décante l'huile qui vient surnager; elle est surtout formée d'alcooldipropylique; on la joint au distillat et l'on chauffe leur mélange à reflux avec un peu de potasse caustique qui saponifie l'éther propylpropionique. On ajoute ensuite quelques gouttes d'eau et l'on fait passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique; les alcools viennent surnager la dissolution de carbonate de potasse formée. On les sépare facilement par décantation, on les dessèche et on les soumet à la distillation fractionnée.

En partant de 250 grammes d'alcool propylique normal, on a ainsi obtenu 100 gr. environ d'alcool propylique inaltéré et 40 gr. d'alcool dipropylique; il s'était formé simultanément 100 gr. environ d'acide propionique.

L'alcool dipropylique répond à la formule $C^6H^{10}O$.

Analyses. — (I) $0^{gr},2810$ de matière ont donné $0^{gr},7941 CO^2$ et $0^{gr},2692 H^2O$; soit en centièmes : C, 77.07; H, 10.64 — (II) $0^{gr},2364$ de matière ont donné $0^{gr},7239 CO^2$ et $0^{gr},2476 H^2O$; soit en centièmes : C, 77.00; H, 10.72. La formule $C^6H^{10}O$ demande C, 77.27; H, 10.60.

Cet alcool est liquide et ne se solidifie pas à -20° ; il bout à 148° à la pression de 762 mm.

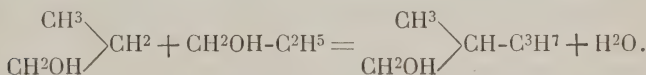
Oxydé par le mélange chromique ou par fusion avec la potasse en tube scellé, il se transforme en un acide de formule $C^6H^{12}O^2$.

Analyses. — (I) $0^{gr},2755$ de matière ont donné $0^{gr},6252 CO^2$ et $0^{gr},2591 H^2O$; soit en centièmes : C, 61.89; H, 10.45 — (II) $0^{gr},3012$ de matière ont donné $0^{gr},6832 CO^2$ et $0^{gr},2814 H^2O$; soit en centièmes : C, 61.86; H, 10.38. La formule $C^6H^{12}O^2$ demande C, 62.02; H, 10.34.

Cet acide est liquide, incolore, de consistance huileuse et bout à $193^\circ,5$ à la pression de 762 mm.

Les points d'ébullition de l'alcool dipropylique et de l'acide correspondant étant identiques respectivement à ceux du méthyl-2-pentanol-1, $C^3H^7-CH(CH^3)-CH^2OH$ et de l'acide méthylpropylacétique $C^3H^7-CH(CH^3)CO.OH$, déjà décrits par MM. Lieben et Zeisel (1), j'ai préparé l'amide de l'acide que j'avais obtenu et j'ai constaté qu'il fond à 94° comme l'amide méthylpropylacétique.

L'alcool dipropylique est donc identique à l'alcool de MM. Lieben et Zeisel et la soudure des deux molécules propyliques s'est faite par le carbone voisin du groupement fonctionnel.



Alcool dibutylique. — L'alcool dibutylique répond à la formule $C^8H^{18}O$.

Analyses. — (I) $0^{gr},2325$ de matière ont donné $0^{gr},6284 CO^2$ et $0^{gr},2912 H^2O$; soit en centièmes : C, 73.71; H, 13.91 — (II) $0^{gr},2610$ de matière ont donné $0^{gr},7049 CO^2$ et $0^{gr},3288 H^2O$; soit en centièmes : C, 73.66; H, 14.00. La formule $C^8H^{18}O$ demande C, 73.85; H, 13.85.

Cet alcool est liquide, incolore, huileux; il bout à 181° à la pression de 756 mm. Sa densité à 0° est 0,8483.

(1) *Mon. f. Ch.*, t. 4, p. 31.

Ses propriétés ne répondent à aucun des alcools de même composition connus jusqu'à ce jour ; son étude fera l'objet d'un prochain mémoire.

**N° 95. — Action de l'alcool méthylique sur son dérivé sodé ;
par M. Marcel GUERBET.**

On sait que les alcools éthylique, propylique, butylique, etc., chauffés vers 200° avec leurs dérivés sodés respectifs, donnent des alcools deux fois plus condensés que l'alcool générateur (1). Il était supposable que l'alcool méthylique se comporterait de même et donnerait de l'alcool éthylique. Il n'en est rien.

L'alcool méthylique réputé pur du commerce renfermant presque toujours de l'alcool éthylique, ainsi que l'a montré M. Berthelot (2) et que j'ai pu le constater moi-même, il était nécessaire de l'en priver. Pour déceler l'alcool éthylique dans le mélange, M. Berthelot le chauffe avec deux fois son volume d'acide sulfurique concentré. Dans ces conditions l'alcool méthylique fournit de l'éther méthylique gazeux entièrement absorbable par l'eau ou l'acide sulfurique concentré, tandis que l'alcool ordinaire produit de l'éthylène, qui n'est pas absorbé par les liquides précédents, au moins dans un contact de quelques instants, et qui peut être caractérisé et dosé par le brome.

L'alcool méthylique que j'ai employé a été privé d'alcool éthylique par une série de cristallisations de son éther oxalique. La saponification de celui-ci a fourni de l'alcool ne donnant plus d'éthylène lorsqu'on le chauffait avec l'acide sulfurique concentré. On l'a ensuite desséché par plusieurs distillations sur la baryte caustique.

On a préparé des tubes renfermant chacun 3 gr. de sodium et 25 cc. de cet alcool et on les a scellés à la lampe après dissolution complète du métal. Ils ont été ensuite chauffés 24 heures à 200°. On ne peut les chauffer à 230-240° parce qu'ils éclatent tous à cette température. Après la chauffe on a constaté, en les ouvrant, une très faible pression due à de l'hydrogène.

L'alcool qu'ils renfermaient a été soumis à une série de distillations fractionnées à la colonne Le Bel-Henninger afin de concentrer dans les résidus l'alcool éthylique qui aurait pu se former, puis l'on a soumis ces résidus à l'essai de M. Berthelot qui permit

(1) *Bull. Soc. chim.*,

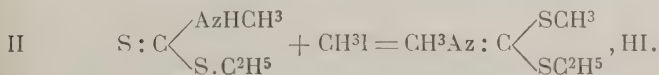
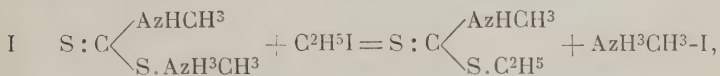
(2) *Comptes rendus*, t. 80, p. 1039.

de déceler 2 0/0 de cet alcool dans l'alcool méthylique. Ils n'ont pas fourni la moindre trace d'éthylène.

L'alcool méthylique chauffé avec son dérivé sodé, ne se comporte donc pas comme les autres alcools ; à 200° il reste inaltéré ; à 230-240° il se décompose avec production d'une quantité suffisante de produits gazeux pour faire éclater tous les tubes.

N° 96. — Composés sulfurés et azotés dérivés du sulfure de carbone (III). Ethers imidodithiocarboniques mixtes ;
par M. Marcel DELÉPINE.

Si, dans la préparation des éthers imidodithiocarboniques, on fait réagir successivement deux éthers halogénés différents, on doit obtenir des éthers mixtes $RAz : C \begin{smallmatrix} \swarrow SR'' \\ \searrow SR' \end{smallmatrix}$. On aura, par exemple, en faisant réagir l'iodure d'éthyle, puis l'iodure de méthyle sur le méthylthiosulfocarbamate de méthylamine :



Les choses se passent effectivement ainsi ; mais comme il n'est pas très facile de peser exactement les réactifs et que l'excès de l'un des iodures peut engendrer l'éther symétrique correspondant, lequel ne pourrait plus être éliminé commodément, il est préférable de scinder les réactions.

La marche suivante remplit le but ; elle a en même temps l'avantage de faire connaître un procédé de préparation des thio-sulfouréthanes $R.AzH.CS.SR'$, sur lequel je reviendrai plus tard.

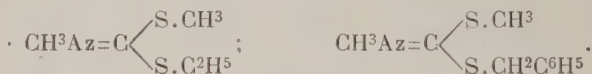
On prépare d'abord le thiosulfocarbamate d'amine primaire (1) ; on ajoute l'éther halogéné de poids moléculaire le plus élevé, en quantité un peu moindre que celle qu'exige la théorie ; la réaction I se fait presque aussitôt avec dégagement de chaleur. Si, après refroidissement, on ajoute de l'eau, on précipite la dithiouréthane en dose sensiblement théorique ; c'est bien de cette dithiouréthane, par conséquent, que proviennent les liquides que l'éther extrayait dans la préparation des éthers imidodithiocarboniques symétriques.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1902, t. 27, p. 58.

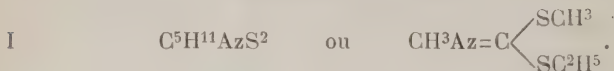
Par suite de cette constatation, je conseillerai donc lors de cette préparation de laisser le contact se prolonger plus longtemps que je ne l'ai indiqué, afin que la seconde phase de la réaction puisse se parfaire.

Suivant sa nature solide ou liquide, la dithiouréthane est ou décantée, ou essorée, ou extraite par l'éther. Il suffit ensuite de la mettre en solution éthérée avec un léger excès du second éther halogéné pour accomplir la réaction II. Au bout d'un temps assez court, le sel de la base mixte cristallise ; il n'y a plus ensuite qu'à le décomposer, si l'on veut en retirer la base.

Je n'ai fait que deux composés mixtes :



Leurs réactions répètent celles des éthers symétriques ; cependant je suis porté à croire que la distillation tend à les dédoubler en produits symétriques. Le second ne distille d'ailleurs pas sans décomposition sous la pression normale.



Quand on mêle $\text{CH}^3\text{AzH.CS}^2.\text{C}^2\text{H}^5$ et CH^3I en présence d'un peu d'éther, la masse se prend en moins de 12 heures, en un véritable bloc solide d'iodhydrate, surmonté de l'éther contenant le corps en excès.

Iodhydrate $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{AzS}^2.\text{HI}$. — Ce sel est en cristaux incolores, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool absolu, d'où l'éther le précipite sous forme d'une huile incolore cristallisable par amorçage ou friction ; il fond entre $75-77^\circ$, après s'être déjà coloré vers $60-65^\circ$. Sa solution aqueuse ne le laisse plus cristalliser.

La baryte, en présence de phtaléine, y décèle 46,06 d'acide iodhydrique, alors que la formule exige 46,13 ; le retour à la neutralité en présence de méthylorange exige exactement la dose d'acide équivalente à la baryte employée. La base est donc indifférente à la phtaléine, monoacide au méthylorange.

Base $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{AzS}^2$. — Elle présente sensiblement les propriétés moyennes des deux homologues supérieur et inférieur. Elle bout à $205-207^\circ$; sa densité est $d_4^0 = 1,0905$; $d_4^{20} = 1,0741$.

Picrate $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{AzS}^2.\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^7$. — Il cristallise aussitôt lorsqu'on mélange la base à une solution éthérée d'acide picrique ; il se présente en prismes allongés qui ont une tendance à s'accoler. Il fond

à 103°. — *Analyse*. Acide pierique trouvé : 60.58 — calculé, le même nombre.

Chloroplatinate $(C^5H^{11}AzS^2.HCl)^2PtCl^4$. — Il cristallise dès sa formation et fond en bouillonnant à 163°. — Trouvé : Pt, 29.2 — calculé : 27.5. (Le sel était un peu décomposé).

Chloromercurate. — Le chloromercurate à moindre teneur en mercure est huileux; si l'on ajoute un excès de bichlorure, on obtient un chloromercurate cristallisé, fondant peu nettement vers 83° et correspondant à $C^5H^{11}AzS^2.HCl, 2HgCl^2$. — Trouvé : Az, 2.01 — calculé : 1.93.

Iodomercurate $C^5H^{11}AzS^2.HI.HgI^2$. — Recrystallisé dans l'alcool, il se présente en longues aiguilles jaunes, fusibles à 100°. — *Analyse*. Trouvé : Hg, 27.36 — calculé : 27.28.



Le méthylthiosulfocarbamate de benzyle $CH^3AzH.CS^2.C^7H^7$ est un corps solide, fusible à 49°5. Placé en solution éthérée avec l'iodure de méthyle, il donne lentement de beaux cristaux en lames parallélipipédiques d'iodhydrate de méthylimidodithiocarbonate de méthyle et de benzyle.

Base $C^{10}H^{13}AzS^2$. — On la sépare de son iodhydrate sous forme d'une huile incolore à peine odorante qu'on sèche sur de la potasse solide. Elle distille aux environs de 300°, en s'altérant. — *Analyse*. Trouvé : Az, 6.49 — calculé : 6.64.

Iodhydrate $C^{10}H^{13}AzS^2.HI$. — Cristaux incolores, rougissant à l'air, fusibles à 106°, après s'être colorés vers 90°. La baryte y a décelé, en présence de phtaléine, 38.14 0/0 d'acide iodhydrique, au lieu de 37.70 qu'exige la théorie; il a fallu la dose d'acide correspondante pour revenir à la neutralité en présence du méthylorange. Un dosage d'azote a fourni 4.21 0/0 au lieu de 4.17.

Picrate $C^{10}H^{13}AzS^2.C^6H^3Az^3O^7$. — Il se précipite d'abord huileux, puis il cristallise; il fond entre 110-112°. — *Analyse*. Acide pierique : trouvé, 52.25; calculé, 52.05.

Chloro- et iodomercurates. — Huileux.

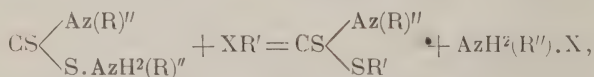
Chloroplatinate $(C^{10}H^{13}AzS^2.HCl)^2.PtCl^4$. — Poudre jaune orangé, cristalline, fusible vers 140°. — *Analyse*. Pt trouvé, 23.40; calculé, 23.42.

En résumé, on voit qu'il est très facile d'obtenir des éthers imidodithiocarboniques mixtes. Leurs propriétés sont essentiellement comparables à celles des éthers symétriques.

N° 97. — Composés sulfurés et azotés dérivés du sulfure de carbone (IV). Action des éthers halogénés sur les combinaisons sulfocarboniques d'amines secondaires; par M. Marcel DELÉPINE.

Dans un travail précédent, j'ai montré comment les iodures alcooliques réagissent sur les thiosulfocarbamates d'amines primaires grasses (1). Je me propose de rapporter ici les résultats obtenus par l'action [des éthers halogénés sur les thiosulfocarbamates d'amines secondaires.

La réaction est fort simple et sensiblement quantitative suivant l'équation :



c'est-à-dire qu'il se forme le sel de l'amine secondaire employée et un éther thiosulfocarbamique dont l'azote est substitué par deux radicaux univalents, comme dans le diéthylthiosulfocarbamate de méthyle $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{Az.CS.SCH}^3$ ou par un radical bivalent, comme dans le tétrahydroisoquinoléylthiosulfocarbamate de méthyle $(\text{C}^9\text{H}^{10})\text{Az.CS.SCH}^3$. Ces sortes d'éthers peuvent aussi être considérés comme des *uréthanes disulfurées*.

La préparation en est rapide. Pour la réaliser, on mêle 2 molécules d'amine en solution alcoolique avec 1 de sulfure de carbone, puis on ajoute 1 molécule de l'éther halogéné (iodure de méthyle, chlorure de nitro-benzyle, etc.). Les deux réactions successives se font avec un échauffement qu'il est parfois utile de combattre; la première est vive; la seconde, l'est plus ou moins, suivant la nature de l'éther ou de l'amine, mais elle est sensiblement achevée après 1 heure. Ce temps écoulé, il se produit une cristallisation abondante du sel d'amine qu'on peut récupérer pur par un lavage à l'éther; mais il est plus commode d'ajouter de l'eau; celle-ci dissout le sel d'amine dont on retrouve la moitié, et précipite l'uréthane sulfurée sous forme de cristaux ou d'huile, qu'on peut décanter directement ou extraire par l'éther. Suivant la nature du produit, on le distille ou bien on le fait cristalliser dans l'alcool plus ou moins aqueux. Quand on distille, le produit passe en entier à température fixe, mais il garde une petite teinte jaune que ne possèdent pas les corps cristallisés.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1902, t. 27, p. 58.

J'ai préparé huit de ces combinaisons. On en trouvera la description plus loin.

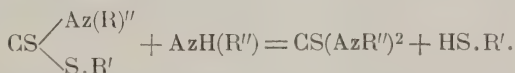
Propriétés des éthers thiosulfocarbamiques (R)ⁿAzCS.SR'. — Les premiers termes peuvent être distillés sans décomposition. Ils se distinguent des éthers imidodithiocarboniques avec lesquels ils sont isomères, par leur odeur très différente, se rapprochant de celle des phénols et des crésols, et surtout par leur facile cristallisation, leur densité et leur point d'ébullition plus élevés, comme le fait ressortir le tableau suivant :

FORMULE.	CONSTITUTION.	ÉBULL.	D ₄ ⁰ .	CONSTITUTION.	ÉBULL.	D ₄ ⁰ .
C ⁴ H ⁹ AzS ²	(CH ³) ² Az.CS ² .CH ³	243°	solide	CH ³ Az : C(SCH ³) ²	192°	1,1383
C ⁵ H ¹¹ AzS ²	(CH ³) ² Az.CS ² .C ² H ⁵	252	1,1255	C ² H ⁵ Az : C(SCH ³) ²	200,5	1,0848
C ⁶ H ¹³ AzS ²	(C ² H ⁵) ² Az.CS ² .CH ³	256	1,0977	CH ³ Az : C(SC ² H ⁵) ²	215	1,0489
C ⁸ H ¹⁷ AzS ²	(C ³ H ⁷) ² Az.CS ² .CH ³	275	1,0475	C ³ H ¹¹ Az : C(SCH ³) ²	242	1,0263

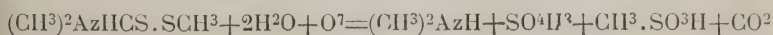
Ce sont des corps insolubles dans l'eau ou à peu près, très solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, l'acide acétique, voire même miscibles quand ils sont liquides.

Réactions. — A l'encontre des éthers imidodithiocarboniques, les thiosulfouréthanes Az-bisubstitués ne sont pas basiques; elles ne se dissolvent pas dans les liqueurs acides, ne forment pas de picrates et ne se combinent que malaisément au chlorure mercurique, en donnant des sels visqueux. L'azotate d'argent ne les attaque pas. L'iodure de méthyle ne se combine pas avec elles à froid.

A 250°, l'action de l'ammoniaque et des amines est à peu près nulle; à 300°, après 6 heures, elle n'est encore que partielle, mais la portion qui a réagi s'est plutôt détruite que combinée, car on trouve de l'hydrogène sulfuré parmi les gaz formés. Cette action de l'ammoniaque et des amines ne serait donc pas utilisable pour faire les urées sulfurées, comme on aurait dû s'y attendre d'après l'équation :



L'oxydation par l'acide nitrique à chaud transforme la moitié du soufre en acide sulfurique, l'autre moitié en produits d'oxydation du mercaptan correspondant à l'éther halogéné. Exemple :



Cette réaction distingue encore les éthers thiosulfocarbamiques en question des éthers imidodithiocarboniques qui ne fournissent pas d'acide sulfurique. Elle permet même de doser le soufre; ainsi les composés :

- | | |
|--|---|
| 1. $(\text{CH}^3)^2\text{Az}.\text{CS}^2.\text{CH}^3$; | 3. $(\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2)^2\text{Az}.\text{CS}^2.\text{CH}^3$; |
| 2. $(\text{CH}^3)^2\text{Az}.\text{CS}^2.\text{C}^2\text{H}^5$; | 4. $(\text{C}^5\text{H}^{10})\text{Az}.\text{CS}^2.\text{CH}^3$; |

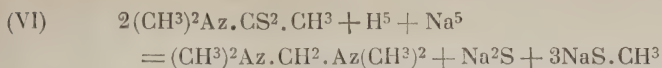
ont fourni respectivement : 23,40 — 21,25 — 10,88 — 17,4 de soufre à l'état d'acide sulfurique, alors que l'équation d'oxydation ci-dessus en exige 23,70 — 21,48 — 11,15 — 18,3. Les autres éléments de l'équation d'oxydation ont été également caractérisés dans quelques expériences.

La réduction du premier terme seulement, $(\text{CH}^3)^2\text{Az}.\text{CS}^2.\text{CH}^3$, par le sodium en présence d'alcool absolu, a été effectuée; elle est très vive; elle donne naissance à du sulfure et à du méthylmércaptide de sodium, à de la triméthylamine et surtout à de la formodiméthylamine $(\text{CH}^3)^2.\text{Az}.\text{CH}^2.\text{Az}(\text{CH}^3)^2$. Cette dernière se trouve déjà caractérisée, et par son odeur vive et par son pouvoir réducteur sur l'azotate d'argent; mais je me suis en outre absolument assuré de sa nature en la dédoublant en diméthylamine et aldéhyde formique; pour cela, il suffit de neutraliser par l'acide picrique sa solution obtenue par distillation directe après la réduction et de faire bouillir la liqueur dans un appareil distillatoire. Le liquide distillé possède toutes les propriétés d'une solution étendue d'aldéhyde formique et il reste dans le ballon une solution de picrate de diméthylamine que son point de fusion permet d'identifier.

L'origine de ces divers produits de réduction est très facile à interpréter. La production de triméthylamine résulte d'une hydrogénation totale (I) ou bien encore d'une réduction de la formodiméthylamine déjà formée; la production de celle-ci provient d'une hydrogénation moins complète (II) d'où résulterait de l'aldéhyde thioformique, susceptible de réagir sur la diméthylamine (III) et de s'hydrogéner lui-même (IV). La production de l'aldéhyde thioformique ici essentiellement rappelle ce qui se passe dans l'hydrogénation des éthers isosulfocyaniques (V).

- (I) $(\text{CH}^3)^2\text{Az}.\text{CS}.\text{SCH}^3 + \text{H}^3 + \text{Na}^3 = (\text{CH}^3)^2\text{Az}.\text{CH}^3 + \text{Na}^2\text{S} + \text{NaS}.\text{CH}^3$
 (II) $(\text{CH}^3)^2\text{Az}.\text{CS}.\text{SCH}^3 + \text{H}^3 + \text{Na} = (\text{CH}^3)^2\text{AzH} + \text{CH}^2\text{S} + \text{NaS}.\text{CH}^3$
 (III) $2(\text{CH}^3)^2\text{AzH} + \text{CH}^2\text{S} + \text{Na}^2 = (\text{CH}^3)^2\text{Az}.\text{CH}^2.\text{Az}(\text{CH}^3)^2 + \text{Na}^2\text{S} + \text{H}^2$
 (IV) $\text{CH}^2\text{S} + \text{H} + \text{Na} = \text{NaS}.\text{CH}^3$
 (V) $\text{CH}^3\text{Az} : \text{C} : \text{S} + \text{H}^3 = \text{CH}^3\text{AzH}^2 + \text{CH}^2\text{S}$

Enfin, on peut totaliser les équations II, III et IV en la suivante, qui répond bien à une hydrogénation moins avancée qu'en I.



Quoi qu'il en soit, la formation de sulfure de sodium et d'aldéhyde formique (ou de ses dérivés) est caractéristique de la réduction du carbone sulfocarbonique; on a vu que les imidodithiocarbonates ne donnent pas de sulfures.

DESCRIPTION DES ÉTHERS

1. $\text{C}^4\text{H}^9\text{AzS}^2$ ou $(\text{CH}^3)^2\text{Az}.\text{CS}.\text{SCH}^3$. — En faisant recristalliser ce corps dans l'alcool aqueux, on peut l'obtenir sous forme de magnifiques lames rectangulaires, de plusieurs centimètres de côté, absolument transparentes, d'odeur spéciale, comme créosotée. Il fond à 47° et bout à 243° sans décomposition.

Analyse. — Trouvé : Az, 10.10; S (total), 46.85 et 46.80; S (par AzO^3H), 23.4 — calculé : Az, 10.37; S, 47.4.

2. $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{AzS}^2$ ou $(\text{CH}^3)^2\text{Az}.\text{CS}.\text{SC}^3\text{H}^5$. — Liquide à peine nuancé de jaune, d'odeur analogue à celle du précédent composé, bouillant à 252° , cristallisant rapidement dans le chlorure de méthyle et fondant à $+2^\circ$; $d_4^0 = 1,12581$; $d_4^{18.5} = 1.1108$.

Analyse. — Trouvé : Az, 9.46; S (par AzO^3H), 21.25 — calculé : Az, 9.40; $\frac{1}{2}$ S, 21.48.

3. $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{AzS}^2$ ou $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{Az}.\text{CS}.\text{SCH}^3$. — Liquide de propriétés extérieures semblables à celles du précédent, bouillant à 256° , ne cristallisant pas dans le chlorure de méthyle; $d_4^0 = 1,09769$; $d_4^{17} = 1,0870$.

Analyse. — Trouvé : Az, 8.46; S (total), 38.86 — calculé : Az, 8.58; S, 39.26.

4. $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{AzS}^2$ ou $(\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2)^2\text{Az}.\text{CS}.\text{SCH}^3$. — Liquide ressemblant aux précédents, bouillant à 275° sous 760 (non corr.), à 193° sous 77 mm., cristallisant dans le chlorure de méthyle et fondant vers 0° ; $d_4^0 = 1,0475$; $d_4^{13} = 1.0377$.

Analyse. — Trouvé : Az, 7.16 — calculé : Az, 7.33.

5. *Dipropylamino-thiosulfocarbamate de para-nitrobenzyle*
 $\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{Az}^2\text{S}^2\text{O}^2$ ou $(\text{CH}^3\text{--CH}^2\text{--CH}^2\text{--})^2\text{Az}.\text{CS}.\text{S}.\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzO}^2$. —
(1) (4)

Ce composé est en prismes durs, allongés, un peu jaunes, fusibles à 60° , très solubles dans l'alcool chaud, moins solubles dans l'alcool bouillant. Son oxydation donne naissance à un composé

cristallisé, la sulfone di-p.-nitrobenzylique $(\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4\text{-CH}^2)^2\text{SO}^2$. Il en résulte qu'on trouve une dose d'acide sulfurique plus grande que celle qu'exige la transformation d'un seul S en SO^4H^2 .

6. $\text{C}^{16}\text{H}^{17}\text{AzS}^2$ ou $(\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-})^2\text{Az.CS.SCH}^3$. — Cristaux en lamelles rhomboïdales souvent groupées, très solubles dans l'éther, le chloroforme, le benzène et l'alcool chaud. Ce dernier véhicule l'abandonne sous forme d'une huile incolore qui cristallise en moins d'une 1/2 heure. Les cristaux fondent net à 55° .

L'analyse de ce corps a été faite complètement pour légitimer les analyses partielles effectuées sur les autres combinaisons.

Analyse. — Trouvé : Az, 4.87; C, 66.46; H, 6.62; S (par AzO^3H), 10.88 — calculé : Az, 4.88; C, 66.82; H, 5.96; S, 11.15.

D'autre part, lors de la réaction de l'iodure de méthyle sur le dibenzylthiosulfocarbamate de dibenzylamine, l'addition d'éther a provoqué la formation de beaux cristaux solubles dans l'eau qui étaient l'iodhydrate de dibenzylamine pur.

Analyse. — Trouvé : I, 38.82 — calculé : I, 38.90.

J'ai d'ailleurs effectué nombre d'analyses de cet ordre dans les autres préparations; il est inutile de les rapporter toutes.

7. *Pipéridylthiosulfocarbamate de méthyle* $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{AzS}^2$ ou $(\text{C}^5\text{H}^{10})\text{Az.CS.SCH}^3$. — Composé extrêmement soluble dans la plupart des dissolvants, s'en séparant lorsque ceux-ci sont presque totalement évaporés en grandes lames, fusibles à la chaleur de la main, à $33\text{-}34^\circ$, bouillant vers 260° .

Analyse. — Trouvé : S (par AzO^3H), 17.4 — calculé : S, 18.3.

8. *Tétrahydroisoquinoléylthiosulfocarbamate de méthyle* $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{AzS}^2$ ou $(\text{C}^9\text{H}^{10})\text{Az.CS.SCH}^3$. — On le fait en faisant réagir l'iodure de méthyle sur la combinaison sulfocarbonique de la tétrahydroisoquinoléine qui sert précisément à séparer cette base de l'isoquinoléine qui a échappé à la réduction. Si pour effectuer la réaction, on a employé de l'alcool additionné d'un peu d'eau, l'iodhydrate de tétrahydroisoquinoléine reste dissous et l'éther cristallise d'emblée. Il est en lamelles parallélogrammiques, solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène, le chloroforme, insolubles dans l'éther de pétrole, fusibles à 70° .

Analyse. — Trouvé : Az, 6.09 — calculé : Az, 6.29.

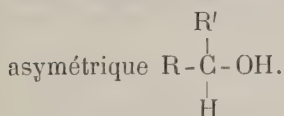
Il est évident qu'on pourrait préparer une série indéfinie de ces éthers, dès l'instant où l'amine se combine au sulfure de carbone. J'ai jugé inutile d'en préparer un plus grand nombre, ceux qui viennent d'être signalés montrant par leur variété la généralité de la réaction.

En se reportant aux propriétés de ces éthers, on voit que ce qui

les distingue, c'est une certaine inertie et une grande stabilité. Je montrerai prochainement que les éthers sulfocarbamiques dérivés des amines primaires et de l'ammoniaque s'en différencient profondément par leur fragilité et leur aptitude aux réactions.

N° 98. — Sur la variation du pouvoir rotatoire dans les éthers-sels du bornéol gauche stable ; par MM. J. MINGUIN et E. GRÉGOIRE de BOLLEMONT.

Nous avons préparé un certain nombre d'éthers bornyliques, en partant d'un bornéol de N'ghaï $\alpha_D = -38^{\circ},09$, dans le but d'étudier l'influence sur le pouvoir rotatoire, de la substitution de radicaux acides à l'atome d'hydrogène de OH dans le groupement



De nombreux travaux ont été publiés dans cet ordre d'idées (1) ; nous citerons en particulier M. L. Tschugaeff (2), qui s'est spécialement attaché à l'étude de la variation du pouvoir rotatoire dans des séries homologues, les éthers du menthol, quelques éthers du bornéol, etc... M. Tschugaeff a vérifié les lois énoncées par M. Guénérosos sur la variation du pouvoir rotatoire moléculaire $(M)_D$.

Les résultats que nous avons obtenus sur une série d'éthers bornyliques beaucoup plus complète que celle de M. Tschugaeff, ne font d'ailleurs que confirmer ces lois.

Le mode général de préparation que nous avons appliqué à ces éthers, dont quelques-uns seulement étaient connus, est le suivant :

Un mélange en quantités théoriques de bornéol gauche et de l'acide correspondant à l'éther que l'on veut obtenir, est chauffé en tube scellé, durant environ 24 heures. Pour les premiers termes, une température de 120° est suffisante, pour les autres éthers, on a chauffé vers 200° . Le produit de la réaction est versé dans une capsule et abandonné au bain-marie pour éliminer le bornéol non

(1) FRANKLAND et GRÉGOR, *Journ. chem. Soc.*, 1893 et 1894. — WALDEN, *Zeit. physik. Ch.*, t. 15, p. 638 ; t. 17, p. 245 et 705. — GOLDSCHMIDT et FREUNDT, *Zeit. phys. Ch.*, t. 14, p. 394. — GUYE, *Thèse de Paris*, 1891. — FREUNDLER, *Thèse de Paris*, 1894.

(2) L. TSCHUGAEFF, *D. ch. G.*, t. 31, p. 360, 1775 et 2451 ; *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1897, t. 29, p. 122 ; 1898, t. 30, p. 31.

combiné. On agite ensuite dans de l'eau distillée, on reprend par l'éther et on sépare la solution éthérée; celle-ci est lavée plusieurs fois au carbonate de sodium, puis à l'eau. On sèche sur du chlorure de calcium, on chasse l'éther et on soumet le produit huileux restant à une rectification dans le vide.

La plupart des éthers bornyliques ainsi obtenus se présentent à la température ordinaire sous la forme de liquides incolores, transparents et plus ou moins huileux. Un grand nombre d'entre eux et surtout les dérivés halogénés se décomposent par distillation; par contre une rectification sous pression réduite permet de les isoler facilement à l'état pur, ainsi que l'ont prouvé les analyses.

Formiate d' α -bornyle gauche $\text{HCO}^2\text{C}^{10}\text{H}^{17} = 182$. — Cet éther a été découvert par M. Bruylants dans l'essence de valériane et défini comme un liquide bouillant à $225\text{--}230^\circ$ (1).

Il a également été étudié par M. Tschugaeff qui lui assigne le point d'ébullition de 97° , sous 15 mm., et un pouvoir rotatoire $\alpha_D = -40^\circ,46$.

Nous l'avons obtenu facilement en chauffant au bain-marie, un mélange d'acide formique cristallisable et de bornéol; au bout de 24 heures la réaction peut être considérée comme complète. Le produit isolé dans ces conditions constitue un liquide incolore, transparent et distillant nettement à 215° ; son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -49^\circ,12$.

Analyse. — Trouvé : C, 71.92; H, 9.96 — calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{18}\text{O}^2$: C, 72.53; H, 9.89.

Acétate d' α -bornyle gauche $\text{CH}^3.\text{CO}^2\text{C}^{10}\text{H}^{17} = 196$. — M. Bruylants l'a trouvé dans l'essence de valériane (*loc. cit.*). M. A. Haller l'a préparé, comme tous ses isomères d'ailleurs, en faisant agir l'acide acétique cristallisable sur le camphol correspondant (2). C'est ce procédé que nous avons appliqué; le liquide obtenu bout à 223° et a un pouvoir rotatoire $\alpha_D = -45^\circ,61$.

Abandonné dans un mélange réfrigérant, il ne tarde pas à cristalliser et donne des cristaux fondant à 24° .

Monochloracétate d' α -bornyle gauche $\text{CH}^2\text{Cl}.\text{CO}^2\text{C}^{10}\text{H}^{17} = 230.5$. — Cet éther constitue un liquide incolore, d'une odeur analogue à celle de l'acétate correspondant, rappelant à la fois l'acide acétique et le bornéol; il bout à 263° , son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -39^\circ,6$. Soumis à l'action de la potasse, il régénère le bornéol primitif.

(1) *Bull. Acad. royale de méd. de Bruxelles*, t. 3, p. 11.

(2) *Comptes rendus*, t. 109, p. 29.

Analyse. — Trouvé : C, 62.30; H, 8.16; Cl, 15.18 — calculé pour $C^{12}H^{19}ClO^2$: C, 62.47; H, 8.24; Cl, 15.40.

Dichloracétate d' α -bornyle gauche $CHCl^2.CO^2C^{10}H^{17} = 265$. — A froid déjà le camphol se dissout totalement dans l'acide dichloracétique et cette dissolution est accompagnée d'un dégagement de chaleur. On obtient ainsi un liquide transparent qui distille vers $269-270^\circ$; $\alpha_D = -29^\circ,6$.

Analyse. — Trouvé : C, 54.14; H, 6.83 — calculé pour $C^{12}H^{18}Cl^2O^2$: C, 54.34; H, 6.79.

Trichloracétate d' α -bornyle gauche $CCl^3.CO^2C^{10}H^{17} = 299,5$. — Liquide distillant à $276-277^\circ$, en se décomposant partiellement; $\alpha_D = -25^\circ,7$.

Analyse. — Trouvé : Cl, 35.78 — calculé pour $C^{12}H^{17}Cl^3O^2$: Cl, 35.56.

Monobromacétate d' α -bornyle gauche $CH^2Br.CO^2C^{10}H^{17} = 275$. — Le point d'ébullition de ce liquide est voisin de 265° ; $\alpha_D = -30^\circ,5$.

Analyse. — Trouvé : C, 52.26; H, 6.77 — calculé pour $C^{12}H^{19}BrO^2$: C, 52.36; H, 6.91.

Tribromacétate d' α -bornyle gauche $CB^3.CO^2C^{10}H^{17} = 433$. — Le produit de la réaction de l'acide tribromacétique sur le camphol est versé dans de l'eau; il se sépare ainsi une masse solide qui a été lavée, séchée, puis dissoute dans l'éther de pétrole d'où elle cristallise facilement. Après plusieurs cristallisations dans l'éther, on obtient des cristaux très nets fondant à 61° ; $\alpha_D = -19^\circ,03$,

Analyse. — Trouvé : C, 33.54; H, 4.29 — calculé pour $C^{12}H^{17}B^3O^2$: C, 33.26; H, 3.92.

Propionate d' α -bornyle gauche $C^2H^5.CO^2C^{10}H^{17} = 210$. — Liquide distillant à 235° ; $\alpha_D = -42^\circ,8$.

Ce composé avait déjà été préparé par M. Tschugaeff (1).

Analyse. — Trouvé : C, 73.97; H, 10.58 — calculé pour $C^{13}H^{22}O^2$: C, 74.28; H, 10.47.

α -Monobromopropionate d' α -bornyle gauc. $C^2H^4Br.CO^2C^{10}H^{17} = 289$. — C'est un liquide qui distille vers $271-273^\circ$ en se décomposant partiellement. Pour l'obtenir incolore et à l'état pur, on a dû le soumettre à plusieurs rectifications sous pression réduite; $\alpha_D = -26^\circ,8$.

Analyse. — Trouvé : Br, 27.38 — calculé pour $C^{13}H^{21}BrO^2$: Br, 27.68.

(1) *D. ch. G.*, 1898, t. 31, p. 1775.

α.α-Dibromopropionaté d'α-bornyle gauc. $C^2H^3Br^2CO^2C^{10}H^{17}=368$. — Liquide sirupeux qui se décompose par distillation. Soumis à une rectification sous une pression de 20 mm. de mercure, il distille vers 190° ; $\alpha_D = -20^\circ, 2$.

Analyse. — Trouvé : Br, 42.78 — calculé pour $C^{13}H^{20}Br^2O^2$: Br, 43.47.

Butyrate d'α-bornyle gauche $C^3H^7.CO^2C^{10}H^{17}=224$. — Liquide incolore, à odeur agréable ne rappelant en rien celle de l'acide butyrique et bouillant vers $246-247^\circ$; $\alpha_D = -40^\circ, 1$.

M. Tschugaeff le définit comme un liquide distillant à 128° , sous 15 mm. de mercure et de pouvoir rotatoire $\alpha_D = -39^\circ, 15$.

Analyse. — Trouvé : C, 75.00; H, 10.66 — calculé pour $C^{14}H^{24}O^2$: C, 75.00; H, 10.71.

Isobutyrate d'α-bornyle gauche $C^3H^7.CO^2C^{10}H^{17}=224$. — Liquide distillant à $242-244^\circ$; $\alpha_D = -40^\circ, 01$.

Analyse. — Trouvé : C, 74.76; H, 10.77 — calculé pour $C^{14}H^{24}O^2$: C, 75.00; H, 10.71.

α-Monobromobutyrate d'α-bornyle gauc. $C^3H^6Br.CO^2C^{10}H^{17}=303$. — Liquide distillant vers 168° , sous pression réduite de 19 mm. de mercure; $\alpha_D = -26^\circ, 4$.

Analyse. — Trouvé : Br, 26.21 — calculé pour $C^{14}H^{23}BrO^2$: Br, 26.40.

Trichlorobutyrate d'α-bornyle gauche $C^3H^4Cl^3CO^2C^{10}H^{17}=327, 5$. — Liquide distillant vers 195° , sous pression de 19 mm. de mercure; $\alpha_D = -20^\circ, 5$.

Analyse. — Trouvé : Cl, 31.73 — calculé pour $C^{14}H^{24}Cl^3O^2$: Cl, 32, 52.

n-Valérianate d'α-bornyle gauche $C^4H^9.CO^2C^{10}H^{17}=238$. — L'isovalérianate correspondant a été rencontré par Bruylants dans les portions d'essence de valériane bouillant de 240 à 245° . Le valérianate d'α-bornyle constitue un liquide incolore, distillant vers 258° ; $\alpha_D = -37^\circ, 4$. Suivant M. Tschugaeff, le point d'ébullition de ce composé est 139° sous 15 mm. et $\alpha_D = -37.08$.

Analyse. — Trouvé : C, 74.86; H, 10.88 — calculé pour $C^{15}H^{26}O^2$: C, 75.63; H. 10.92.

Laurate d'α-bornyle gauche $C^{11}H^{23}CO^2C^{10}H^{17}=336$. — Liquide distillant vers 250° , sous pression de 40 mm. de mercure; $\alpha_D = -27^\circ, 7$.

Analyse. — Trouvé : C, 78.45; H, 12.05 — calculé pour $C^{22}H^{40}O^2$: C, 78.57; H, 11.90.

Le pouvoir rotatoire de chacun de ces composés a été déterminé avec un tube de 20 cm. et en opérant sur des dissolutions renfermant le $\frac{1}{4}$ de molécule dans 1,000 cc. d'alcool absolu.

Le tableau suivant résume les principales propriétés de ces éthers-sels :

NUM DES COMPOSÉS.	POIDS molécul.	POINT d'ébullition.	POIDS subst. diss. ds 25 ^{cc} alcool abs. corresp. à $\frac{1}{4}$ mol. dans 1000 ^{cc}	ANGLE OBSERVÉ α .		POUVOIR rotatoire α_D .
				1 ^{re} série d'expér.	2 ^e série d'expér.	
Bornéol de N'ghaï.....	154	»	1,9000	»	—3° 00	—38° 09
Formiate de bornyle g..	182	215° (pr. ord.)	1,1375	—4° 20	—4, 28	—49, 0
Acétate.....	196	223° (pr. ord.)	1,2250	—4, 28	—4, 30	—45, 5
Propionate.....	210	235° (pr. ord.)	1,3125	—4, 30	—4, 34	—42, 8
Butyrate.....	224	246—247° (pr. ord.)	1,4000	—4, 30	—4, 36	—40, 01
Isobutyrate.....	224	242—244° (pr. ord.)	1,4000	—4, 30	—4, 36	—40, 01
Monochloracétate.....	230,5	263° (pr. ord.)	1,4406	—4, 34	—4, 30	—39, 6
Valérianate.....	238	258° (pr. ord.)	1,4875	»	—4, 30	—37, 4
Dichloracétate.....	265	269—270° (pr. ord.)	1,6562	—3, 56	—3, 56	—29, 6
Monobromacétate.....	275	265° (pr. ord.)	1,7487	—4, 12	—4, 14	—30, 5
α -Monobromopropionate.	289	271—273° (pr. ord.)	1,8062	—3, 52	—3, 56	—26, 8
Trichloracétate.....	299,5	276—277° (pr. ord.)	1,8718	—4, 60	—4, 80	—25, 7
α -Monobromobutyrate...	303	168° (pr. réd. 19 ^{mm})	1,8938	—4, 00	—4, 00	—26, 4
Trichlorobutyrate.....	327,5	195° (pr. réd. 19 ^{mm})	2,0468	—3, 22	—3, 26	—20, 5
Laurate.....	336	250° (pr. réd. 40 ^{mm})	2,1000	—4, 40	—4, 38	—27, 7
α - α -Dibromopropionate..	368	190° (pr. réd. 20 ^{mm})	2,3000	—3, 44	—3, 44	—20, 2
Tribromacétate.....	433	point de fusion = 61°	2,7062	»	—4, 80	—19, 03

Nous ne pouvons guère interpréter ces résultats en nous servant de la théorie de M. P. A. Guye (3), car la présence de chaînes fermées, la connaissance imparfaite de la constitution du camphre ne nous permettent pas de déterminer la position du centre de gravité et de là le produit d'asymétrie. Nous nous contenterons de faire remarquer que la transformation du bornéol en son éther formique produit une augmentation du pouvoir rotatoire en valeur absolue. Celui-ci, en conservant son signe, va ensuite, à part quelques légères discordances, en diminuant à mesure que le poids moléculaire augmente.

Si l'on considère la série homologue :

Formiate de bornyle, acétate, propionate, butyrate, isobutyrate, valérianate et laurate, on constate que le quart du poids molécu-

(1) Thèse de la Faculté des sciences de Paris, 1891.

laire de chacun de ces dérivés, dissous dans 25 cc. d'alcool absolu, produit une déviation polarimétrique α sensiblement constante et égale à $4^{\circ},30$.

Les dichloracétate, monobromacétate, monobromopropionate, trichloracétate, monobromobutyrate, dibromopropionate et tribromacétate de bornyle, donnent lieu à la même remarque; la déviation polarimétrique reste sensiblement constante et égale à $4^{\circ},8$, ce qui revient à dire que *les pouvoirs rotatoires α_D sont, d'une façon approximative, inversement proportionnels aux poids moléculaires*.

C'est ce que M. Tschugaeff avait observé avant nous et énoncé de la façon suivante : « Le pouvoir rotatoire moléculaire $[M]_D = M \cdot \alpha_D$ reste constant dans une série homologue, à partir d'un certain terme de cette série ». D'après M. Tschugaeff, dans la série bornylique, le pouvoir rotatoire moléculaire $[M]_D$ n'est constant qu'à partir de l'acétate de bornyle.

Nos déterminations plusieurs fois répétées sur du formiate de bornyle parfaitement pur et exempt de bornéol nous montrent, au contraire, que la déviation polarimétrique due à cet éther est la même que celle obtenue avec ses homologues supérieurs.

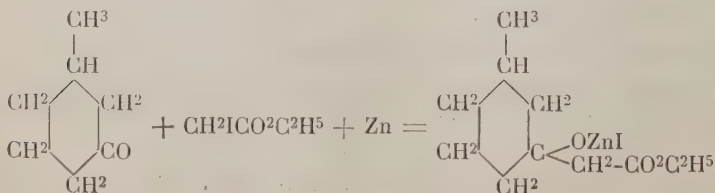
Ce fait a été vérifié aussi bien pour une solution benzénique que pour une solution alcoolique; la benzine a pour seul effet de diminuer légèrement le pouvoir rotatoire de tous ces éthers.

(Institut chimique de Nancy.)

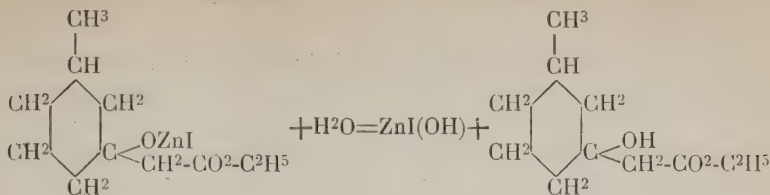
N° 99. — Condensations avec le zinc et l'iodacétate d'éthyle; par M. L. TÉTRY.

Condensation avec la β -méthylcyclohexanone. Méthyl-1-cyclohexanol-3-acétate d'éthyle-3.

L'iodacétate d'éthyle, en présence de zinc, réagit sur la β -méthylcyclohexanone suivent l'équation :



Le produit de condensation sous l'influence, de l'eau donne :



le méthylcyclohexanolacétate d'éthyle.

Ce corps s'obtient assez facilement en faisant agir une molécule d'iodacétate d'éthyle sur une molécule de β -méthylcyclohexanone en présence d'une molécule de zinc.

A cet effet, on mélange ensemble 20 gr. d'iodacétate d'éthyle avec 11 gr. de β -méthylcyclohexanone, et, dans un ballon bien sec, on introduit 10 gr. de zinc en poudre. Ensuite on fait couler un peu du mélange iodacétate d'éthyle et β -méthylcyclohexanone sur le zinc et on chauffe au bain-marie. Au bout de peu de temps la réaction commence ; on agite vivement pour l'empêcher de s'emballer. Le restant du mélange est alors ajouté, toujours par petites portions, en ayant soin de bien agiter. A la fin on chauffe encore quelques instants au bain-marie pour compléter la réaction ; on laisse refroidir et il résulte une huile épaisse, constituée par la combinaison zincique. On la reprend par de l'acide sulfurique à 20 0/0 et par de l'éther. La solution étherée est lavée plusieurs fois avec de l'acide sulfurique à 10 0/0, au carbonate de soude, à la soude, à l'hyposulfite de soude et enfin à l'eau. L'éther est chassé par distillation et l'huile qui reste est soumise à la rectification dans le vide.

Il passe à 119-120° sous 9 mm. une huile incolore, mobile, dont l'analyse conduit à la formule brute $\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{O}^3$ constituant le méthylcyclohexanolacétate d'éthyle, $d_4^0 = 1,0176$.

Analyse. — Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{20}$: C, 66.00 ; H, 10.00 — trouvé : C, 66.47 ; H, 9.93.

La cryoscopie de ce corps dans le benzène a donné 190 et 194 au lieu de 200.

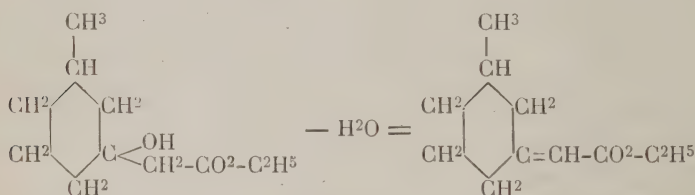
Le méthylcyclohexanolacétate d'éthyle est un liquide incolore, à odeur assez agréable. En tant qu'éther d'un acide alcool β , il perd facilement une molécule d'eau. Il suffit, pour cela d'employer une méthode, indiquée par MM. Barbier et Bouveault (1) et qui consiste

(1) BARBIER et BOUVEAULT, *Comptes rendus*, 1896, t. 122, p. 393.

à traiter le produit à déshydrater par une solution de chlorure de zinc anhydre dans l'acide acétique cristallisable.

On opère de la façon suivante:

A 10 gr. de méthylcyclohexanolacétate d'éthyle on ajoute 30 gr. d'acide acétique cristallisable, 3 à 4 gr. de chlorure de zinc anhydre et on fait bouillir le tout 2 heures environ au réfrigérant ascendant. L'opération terminée, on reprend par de l'eau, il se sépare une couche huileuse que l'on rassemble avec de l'éther, lave au carbonate de soude, à la soude, à l'hyposulfite de soude et à l'eau. On chasse l'éther et l'huile restante est soumise à la distillation dans le vide. Il passe à 97° sous 9 mm. une huile mobile et incolore, pour laquelle l'analyse élémentaire conduit à la formule brute $C^{14}H^{18}O^2$. Ce corps est le produit de déshydratation du méthylcyclohexanolacétate d'éthyle :



le méthyl-1-cyclohexènyl-3,3'-acétate d'éthyle 3, $D_0^4 = 0,9712$. La cyroscopie dans le benzène a donné 177 et 165 au lieu de 182.

Analyse. — Calculé pour $C^{14}H^{18}O^2$: C, 72.52; H, 9.89 — trouvé : C, 72.88; H, 10.08.

Acide méthyl-1-cyclohexènyl-3,3'-acétique-3 $C^9H^{14}O^2$.

Cet acide s'obtient par saponification de son éther éthylique.

Pour le préparer, on chauffe 5 gr. de méthylcyclohexènyl-acétate d'éthyle avec une solution de potasse alcoolique pendant 5-6 heures au bain-marie. Après cette opération, on reprend par de l'eau et on évapore l'alcool au bain-marie. La solution alcaline est agitée à l'éther pour enlever ce qui n'est pas transformé et ensuite acidifiée par de l'acide chlôrhhydrique étendu.

Il se sépare une couche huileuse, qu'on rassemble avec de l'éther et qu'on lave à l'eau. On chasse l'éther au bain-marie et le résidu est rectifié dans le vide. On obtient ainsi une huile incolore, bouillant à 146° sous 18 mm., à réaction acide et qui donne un sel de cuivre cristallisé. Analysée, celle-ci répond à la formule $C^9H^{14}O^2$, qui est celle de l'acide cité plus haut.

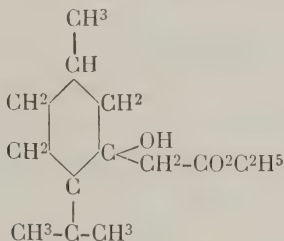
Analyse. — Calculé pour $C^9H^{14}O^2$: C, 70.12 ; H, 9.09 — trouvé C, 69.71 ; H, 9.15.

Condensation avec la pulégone. Pulégolacétate d'éthyle $C^{14}H^{24}O^3$.

Les bons résultats obtenus dans la condensation précédente m'ont engagé à la répéter avec la pulégone.

La façon d'opérer est identique à la précédente. On opère sur 15 gr. de pulégone, 20 gr. d'iodacétate d'éthyle et 10 gr. de zinc. On obtient ainsi une huile épaisse que l'on soumet à la distillation dans le vide. Une petite quantité seulement passe avant 100° sous 10 mm.; la portion principale redistillée est constituée par une huile incolore, bouillant à point fixe à 142° sous 9 mm. et possédant une odeur agréable, $D_0^4 = 1,0202$.

Son analyse élémentaire ainsi que sa cryoscopie conduisent à la formule $C^{14}H^{24}O^3$; sa constitution est représentée par le schéma :



Analyse. — Calculé pour $C^{14}H^{24}O^3$: C, 70.00 ; H, 10.00 — trouvé : C, 70.07 ; H, 10.49.

On obtient, comme on le voit, le corps attendu, mais le rendement est très mauvais ; c'est ce qui m'a empêché d'en continuer l'étude.

Condensation avec le citral. Citralidène acétate d'éthyle $C^{14}H^{22}O^2$.

Le citral est une aldéhyde, dont les condensations sont des plus importantes ; aussi me suis-je proposé de le condenser avec le zinc et l'iodacétate d'éthyle.

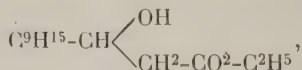
Ici encore le mode opératoire est le même que précédemment. On fait agir une molécule d'iodacétate d'éthyle sur une molécule de citral en présence d'une molécule de zinc.

Dans cette réaction, il se forme probablement des produits de polymérisation, car l'huile distille de 60 à 200° sous 10 mm., sans donner de points d'ébullition fixes. Ce n'est qu'en la fractionnant avec soin, que nous avons pu isoler de l'une des fractions, une

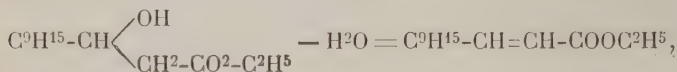
portion bouillant à 129° sous 9 mm., huile incolore, à odeur agréable, rappelant celle du citral et dont l'analyse conduit à la formule brute $C^{14}H^{22}O^2$:



Le corps, que nous attendions, devait posséder pour constitution :



celui que nous avons obtenu en dérive par une molécule d'eau en moins :

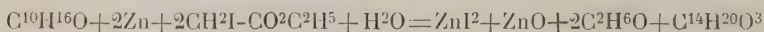


il constitue donc le citralidène acétate d'éthyle.

Analyse. — Calculé pour $C^{14}H^{22}O^2$: C, 75.67 ; H, 9.9 — trouvé : C, 76.2 et 76.4 ; H, 10.12 et 10.28.

Dans ces deux analyses, nous remarquons une teneur trop forte en carbone, qui provient sans doute d'une impureté, distillant avec le citralidène acétate d'éthyle. La soude qui a servi à laver cet éther dans sa préparation, neutralisée par de l'acide chlorhydrique, a fourni une huile qui a été reprise par de l'éther et lavée à l'eau. Celle-ci, après éloignement de l'éther, a été rectifiée dans le vide et a fourni une huile incolore, bouillant vers 160° sous 10 mm., soluble dans la soude à chaud, que les acides reprécipitent, mais insoluble dans le carbonate de soude.

Ce corps n'est autre qu'une lactone de forme $C^{14}H^{20}O^3$, ainsi que le montre sa combustion et dont la formation s'expliquerait par l'équation suivante :



Analyse. — Calculé pour $C^{14}H^{20}O^3$: C, 71.18 ; H, 8.47 — trouvé : C, 70.88 ; H, 8.98.

Acide citralidène acétique $C^9H^{15}-CH=CH-COOH$.

On l'obtient aisément en saponifiant le citralidène acétate d'éthyle par la potasse alcoolique.

5 gr. de citralidène acétate d'éthyle sont chauffés pendant 4-5 h. au bain-marie avec une solution alcoolique de potasse à 20 0/0. Au bout de ce temps, on reprend le produit de la réaction par de

l'eau et on chasse l'alcool par évaporation au bain-marie. Il reste alors une solution alcaline qui est agitée à l'éther, qui dissout très peu d'un produit à forte odeur aromatique, rappelant celle du santal, et qui est la cause de l'excès de carbone trouvé dans l'analyse du citralidène acétate d'éthyle. Ce produit, vu sa trop faible quantité, n'a pu être caractérisé.

La solution alcaline, neutralisée par de l'acide chlorhydrique étendu, a fourni une huile qu'on rassemble avec de l'éther et qu'on lave à l'eau. L'éther est chassé et le résidu rectifié dans le vide. Il passe à 175° sous 18 mm. une huile incolore, mobile, à réaction acide, donnant un sel de cuivre cristallisé et qui constitue l'acide citralidène acétique.

Analyse. — Calculé pour $C^{12}H^{18}O^2$: C, 74.22 ; H, 9.27 — trouvé : C, 73.92 ; 9.46.

(Institut chimique de Nancy, laboratoire de M. Bouveault.)

N° 100. — Sur quelques réactions de la fenone ; par M. E. TARDY.

La fenone est susceptible de former de nombreuses combinaisons moléculaires, notamment avec les phénols.

M. Léger, après Buffalini, a noté et expliqué des propriétés semblables pour son isomère le camphre.

La réaction de la fenone avec les phénols est parfois assez énergique et s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Ce phénomène thermique n'est pas toujours facile à noter : il est parfois nécessaire de chauffer le mélange pour amener la dissolution du phénol. Dans certains cas nous avons eu des phénomènes très précis.

Action du phénol ordinaire. — Le phénol ne se dissout pas très bien dans la fenone à froid. Nous avons chauffé séparément à 60°, dans un même bain, du phénol et de la fenone en proportions moléculaires, puis nous avons mélangé rapidement : le thermomètre a passé brusquement de 60° à 70°.

Le produit de la réaction est un liquide assez fluide, non cristallisable dans le chlorure de méthyle. Sous une épaisseur de 5 cm., il donne au polarimètre une déviation de $+26^{\circ},14$.

Une solution alcoolique de fenone telle que le volume soit égal à celui de la phénofenone, et que la quantité de fenone y contenue soit égale à celle entrée dans la combinaison, donne, sous une épaisseur de 5 cm., une déviation de $+20^{\circ},36$.

Il y a donc eu augmentation du pouvoir rotatoire.

La phénofenone diluée dans son volume d'alcool, chauffée à 100°, puis refroidie, donne, sous 5 cm., une déviation de $+12^\circ$. La dilution au quart donne $+5^\circ,40$.

Il y avait donc bien combinaison. Cette combinaison se dissocie sous l'influence des dissolvants, et d'autant plus que la dilution est plus grande.

Action des naphthols. — Si dans une capsule on met la fenone, qu'on y plonge un thermomètre, la température étant 18° , qu'on y projette une quantité moléculaire équivalente de naphtol α pulvérisé, la température s'élève rapidement à 33° , en même temps que la masse devient très dure.

Si on opère de la même façon avec le naphtol β , la température de 18° passe à 41° par suite de la dissolution du naphtol, puis elle s'élève rapidement à 27° . Alors la masse s'épaissit, puis se solidifie.

Pour isoler la combinaison formée, apparemment cristallisée, il faut renoncer aux dissolvants usuels; un essai au moyen d'éther benziné ne nous a donné que du naphtol, la fenone ayant été entraînée. Alors nous avons fait cristalliser le produit dans un excès de fenone et nous avons obtenu de superbes cristaux.

L' α -naphtofenone se présente en cristaux blancs aplatis aciculaires. Point de fusion, 51° .

La β -naphtofenone constitue de gros prismes très bien mâclés, fondant à 57° .

Ces combinaisons sont très dissociables. Abandonnées à l'air, elles perdent leur fenone. Les cristaux deviennent opaques, et, au bout d'un certain temps, ne sont plus constitués que par du naphtol pulvérulent. C'est une véritable pseudomorphose.

En raison de l'action décomposante des dissolvants, on ne peut pas indiquer le pouvoir rotatoire exact. Une dissolution à 1/10° dans l'alcool a donné une déviation de $+2^\circ$. La déviation fut la même pour les combinaisons dérivées des deux naphthols.

Chacun de ces composés, agité avec une solution aqueuse de potasse, abandonne son naphtol à l'alcali, tandis qu'une couche huileuse de fenone surnage.

Action du thymol. — Le thymol se dissout dans la fenone sous l'action de la chaleur. Nous n'avons pas eu d'indication thermométrique sérieuse. Le liquide formé est incristallisable. Une épaisseur de 5 cm. donne au polarimètre une déviation de $+19^\circ,20$ une dilution de moitié l'abaisse à $+8^\circ,28$.

Action de la résorcine. — Nous avons fait agir sur une molécule de résorcine une, puis deux molécules de fenone. Nous avons obtenu des liquides épais, non cristallisables.

L'examen polarimétrique nous a donné :

Sous 5 cm.

1° Pour la résorcine monofenonnée une déviation de..	+ 27°
Après dilution de moitié.....	+ 11° 45'
2° Pour la résorcine difenonnée.....	+ 31° 10'
Après dilution de moitié.....	+ 14° 20'

Nous avons encore essayé d'autres phénols :

Le *Gayacol* se dissout dans la fenone en produisant un abaissement de température d'environ 15° qui gêne toute observation relative à la chaleur de combinaison. Le liquide formé ne cristallise pas.

L'*Eugénol* mêlé en proportion moléculaire avec la fenone ne donne lieu qu'à une très faible élévation de température (2° environ). Le liquide donne, sous 5 cm., une déviation de + 17°, 40 ; après dilution de moitié + 8°, 40.

Il semble ici que la dilution ne produise pas de décomposition.

Une solution alcoolique contenant, sous le même volume, la même quantité de fenone, donne une déviation de + 16°, 30.

L'union du phénol et de la fenone a donc encore, dans ce cas, augmenté le pouvoir rotatoire.

En résumé, la concordance des faits précédents permet d'établir les points suivants :

La fenone donne avec les phénols des combinaisons moléculaires.

Ces combinaisons sont exothermiques. La réaction a pour effet d'élever le pouvoir rotatoire.

Les plus intéressantes de ces combinaisons sont les naphtofenones, corps parfaitement cristallisés.

Ne rentrant pas dans le cadre des réactions susdites, une autre se produit avec le *chloral*. Si on dissout en proportions moléculaires du chloral dans de la fenone, on obtient un liquide sirupeux susceptible de surfusion, et qui, amorcé par quelques cristaux obtenus par réfrigération, se prend en masse.

La masse cristalline séchée entre des doubles de papier buvard, à une température ne dépassant pas 15°, fond entre 25 et 30°. — Dissoute dans l'alcool à 1/10°, elle fournit une déviation polarimétrique de + 1°, 50, sous une épaisseur de 5 cm.

Enfin, une autre propriété de la fenone, d'intérêt théorique plus restreint : la fenone dissout la nitrocellulose :

Un mélange de 1 p. nitrocellulose et 2 p. fenone se prend en une masse gélatiniforme. Peut-être n'y a-t-il pas là qu'un phénomène physique, car cette masse dissoute dans l'éther et abandonnée à l'évaporation, se retrouve longtemps après, ayant perdu l'éther, mais non la fenone; la combinaison paraît donc plus stable qu'avec les phénols.

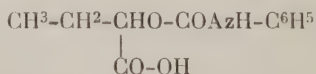
Il suffit d'ajouter 1/10^e de fenone à de l'alcool pour que celui-ci dissolve le fulmicoton donnant une sorte de collodion.

N° 101. — Action de l'isocyanate de phényle sur les éthers de quelques oxyacides (II); par M. E. LAMBLING.

IV. — Isocyanate de phényle et éther α-oxybutyrique.

1° *Phényluréthane de l'éther α-oxybutyrique.* — On chauffe au bain d'huile à 135-140° pendant 45 minutes 35 gr. d'α-oxybutyrate d'éthyle avec 30 gr. d'isocyanate de phényle. Après refroidissement, on dissout le produit dans un mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole, on sépare par le filtre après 48 heures un peu de diphenylurée et on évapore le véhicule. On obtient ainsi une huile rouge brun qu'on ne peut ni distiller sans décomposition, ni amener à cristallisation, mais qui représente bien le produit d'addition, ainsi que le démontrent les réactions qui suivent.

2° *Phényluréthane de l'acide α-oxybutyrique*



— Cette huile, saponifiée à chaud par une solution aqueuse de soude normale, fournit par décomposition au moyen de l'acide chlorhydrique et épuisement par l'éther un sirop acide qui se prend lentement en une masse cristalline jaunâtre et qu'on purifie par recristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Ce sont des prismes microscopiques, fusibles à 116°,5-117°,5 avec bouillonnement.

Analyse. — Trouvé : C, 59.39; H, 6.12; Az, 6.31 et 6.30 — calculé pour C¹⁴H¹³AzO⁴ : C, 59.19; H, 5.82; Az, 6.27.

Détermination cryoscopique avec le benzène comme solvant : Concentrations : 0.4870 et 1.057 0/0. Abaissements : 0°,35 et 0°,755. Poids moléculaires trouvés : 229 et 231 — calculé : 223.

Ce corps est un peu soluble dans l'eau bouillante, mais avec retransformation partielle dans la lactame correspondante, très

soluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans le benzène et le chloroforme à chaud, moins soluble à froid. La fusion ou l'ébullition avec l'eau le transforment en sa lactame. En tube scellé, à 150-160°, l'eau le dédouble en anhydride carbonique et en α -oxybutyranilide.

3° *Lactame dérivée de la phényluréthane de l'acide α -oxybutyrique*

$$\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CHO} \cdot \text{COAz} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$$

$\text{CO} \begin{array}{c} | \\ \diagup \end{array}$

— On l'obtient en faisant

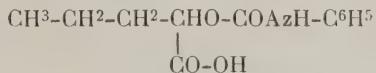
bouillir l'acide précédent avec de l'eau. Ce sont des aiguilles microscopiques flexueuses, très fines, associées en gerbes d'un dessin très délicat, et fusibles à 88°. Ce composé est très peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, mais avec retour partiel à l'acide, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et le chloroforme. Il est dissous à froid par la soude, à chaud par le carbonate de sodium en solution aqueuse, avec formation du sel de soude correspondant. De cette dissolution, les acides minéraux précipitent la phényluréthane de l'acide α -oxybutyrique, fusible à 116°,5-117°,5.

Analyse. — Trouvé : C, 64.13; H, 5.11; Az, 7.01 — calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{AzO}^3$: C, 64.39; H, 5.36; Az, 6.83.

V. — *Isocyanate de phényle et éther α -oxyvalérianique normal.*

1° *Phényluréthane de l'éther α -oxyvalérianique.* — Le produit d'addition n'a pu être obtenu, comme le précédent, que sous la forme d'une huile, en chauffant les deux corps, molécule à molécule au bain-marie, pendant quelques heures.

2° *Phényluréthane de l'acide α -oxyvalérianique*



— On fait bouillir au réfrigérant à reflux 20 gr. de la phényluréthane de l'éther avec 170 cc. de soude deux fois normale, soit un peu plus de la quantité théoriquement nécessaire. Après 10 minutes d'ébullition, comme il se dégage à travers le réfrigérant une forte odeur de phénylcarbylamine, et qu'au surplus toute l'huile a disparu, on cesse de chauffer. Par refroidissement, le liquide encore alcalin, abandonne des cristaux qui apparaissent au microscope sous la forme de larges prismes, taillés en pointes aux deux extrémités, souvent réduits à un hexagone ou même à un losange.

On les recueille, on les sèche sur l'acide sulfurique et on les traite par l'éther à froid qui laisse insoluble environ 0^{gr}, 25 de diphénylurée et dissout au contraire le reste, soit environ 3 gr. d'un corps qui est l'anilide de l'acide α -oxyvalérianique normal.

Analyse. — Trouvé : C, 68.55; H, 7.84; Az, 7.25 et 7.22 — calculé pour $C^{14}H^{15}AzO^2$: C, 68.39; H, 7.77; Az, 7.25.

Cette anilide n'ayant pas encore été décrite, je l'ai préparée en chauffant l'aniline et l'acide molécule à molécule, pendant 4 heures à 150°. La masse cristalline obtenue par refroidissement est lavée à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis à l'eau distillée et recristallisée plusieurs fois dans l'alcool à 45 0/0 additionné d'un peu de noir animal.

Le corps ainsi obtenu est identique au précédent. Il est en paillettes nacrées, un peu grasses au toucher, solubles dans l'eau bouillante, dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène, et fusibles à 89-90°.

On épuise ensuite le liquide alcalin par l'éther, afin d'enlever un peu d'anilide restée en dissolution, puis on acidifie par l'acide chlorhydrique (ce qui provoque une effervescence marquée) et on épuise par l'éther, dont l'évaporation abandonne une huile acide, se prenant lentement en cristaux. La purification de ce corps a été très laborieuse. On l'épuise un grand nombre de fois par l'éther de pétrole, puis on le transforme en sa lactame, et, dissolvant cette dernière dans de la soude étendue, on épuise la dissolution par de l'éther. On décompose ensuite par un acide, on épuise par l'éther, qui abandonne une huile jaunâtre, se transformant peu à peu en cristaux prismatiques blancs, fusibles à 78°.

Analyse. — Trouvé : C, 60.84; H, 6.39; Az, 5.95 et 6.03 — calculé pour $C^{12}H^{15}AzO^4$: C, 60.76; H, 6.33; Az, 5.91.

Ce corps est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, mais avec transformation partielle en sa lactame. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène, beaucoup moins soluble dans l'éther de pétrole. Lorsqu'on le fond à 78°, dans le tube capillaire, et qu'on porte ensuite la température à 100°, la masse fondue présente ce bouillonnement (dû au départ de vapeur d'eau) déjà signalé pour les homologues inférieurs de cet acide.

Bouilli avec de la soude, il perd CO^2 et se transforme dans l'anilide correspondante. Il subit déjà ce dédoublement par simple ébullition avec de l'eau, ce qui complique, comme on va le voir, la préparation de sa lactame.

3° Lactame dérivée de la phényluréthane de l'acide α -oxyvalé-
 $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CHO}.\text{COAz}.\text{C}^6\text{H}^5$
 rianique normal $\begin{array}{c} | \\ \text{CO} \end{array}$ — L'acide que

l'on vient de décrire, bouilli avec de l'eau, se transforme comme le précédent, en sa lactame, mais avec cette complication que l'anilide prend naissance en même temps. Si après une demi-heure d'ébullition, on filtre le liquide bouillant, on constate que par refroidissement il abandonne des cristaux apparaissant au microscope comme mélange : 1° de losanges ou de prismes aplatis très larges et très courts, largement taillés en pointe aux deux extrémités et 2° de prismes allongés et fins, à bords nets. Les premiers représentent les formes de l'anilide; les seconds sont la lactame cherchée.

La séparation de ces deux corps est néanmoins facile, parce que la production de l'anilide aux dépens de la phényluréthane de l'acide paraît arrêtée, sitôt que celle-ci est transformée en sa lactame. Il suit de là que si l'on fait bouillir, par exemple, 2 gr. de l'acide avec 150 cc. d'eau pendant 1 heure au réfrigérant à reflux et que l'on décante sur un filtre le liquide bouillant, ce premier filtrat donne le mélange de cristaux que l'on vient de décrire, mais si l'on remet les eaux mères de ces cristaux sur la matière demeurée au fond du ballon, on constate, après quelques minutes d'ébullition, que le nouveau filtrat ne fournit plus que la lactame, sans mélange avec la forme losangique si caractéristique de l'anilide.

Analyse. — Trouvé : C, 65.61; H, 5.97; Az, 6.42 — calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{13}\text{AzO}^3$: C, 65.75; H, 5.93; Az, 6.39.

Ce corps fond à 95-96°. Il est à peu près insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau bouillante, avec retransformation partielle dans l'acide correspondant. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène, peu soluble dans l'éther de pétrole.

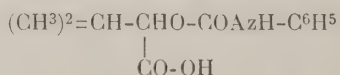
La dissolution concentrée et froide de carbonate de soude n'attaque et ne dissout ce composé qu'avec une très grande lenteur. A chaud, la dissolution a lieu, mais encore avec une certaine lenteur. La soude caustique étendue le dissout plus vite, mais sitôt que l'on fait bouillir, on constate qu'il se forme un peu d'anilide, soit parce que cette dernière est précipitée en cristaux par refroidissement, soit qu'on en démontre la présence en épuisant la liqueur alcaline par l'éther qui dissout l'anilide formée. De cette dissolution alcaline, l'addition ménagée d'un acide précipite lente-

ment l'acide correspondant en prismes microscopiques courts, épais et associés en étoiles.

VI. — *Isocyanate de phényle et éther α -oxyisovalérianique.*

1° *Phényluréthane de l'éther α -oxyisovalérianique.* — Ce produit d'addition a été obtenu en chauffant au bain-marie pendant 2 heures des quantités équimoléculaires des deux composants. Par refroidissement, le liquide épais obtenu se transforme en une masse dure, composée de cristaux en aiguilles microscopiques, auxquelles adhèrent d'une manière très tenace des substances résineuses jaunâtres. En dépit d'essais de purification réitérés, je n'ai pas réussi à obtenir à l'analyse un taux d'azote inférieur à 5.87 0/0, alors que la formule du produit d'addition correspond à 5.28 0/0, mais le mode de formation de ce composé et la composition de l'acide qu'on en extrait par saponification ne laissent aucun doute sur sa véritable nature.

2° *Phényluréthane de l'acide α -oxyisovalérianique*



— On fait bouillir pendant 25 minutes 20 gr. du produit d'addition avec 80 cc., soit un peu plus que la quantité de soude normale théoriquement nécessaire à la saponification. Il ne reste plus à ce moment au fond du liquide aqueux que quelques petits amas ou lambeaux d'aspect huileux. Le liquide décanté, filtré à chaud, fournit une abondante cristallisation. On reprend encore par les eaux mères de ces cristaux les amas signalés plus haut et on obtient après filtration une nouvelle cristallisation. Finalement, il ne reste plus sur le filtre que des cristaux d'aspects très différents et que l'on caractérise facilement comme étant de la diphénylurée.

On revient alors aux cristaux fournis par refroidissement du liquide filtré. L'eau bouillante leur enlève un corps cristallisé en petits octaèdres microscopiques très caractéristiques, fusibles à 133° et qui représente l'*anilide α -oxyisovalérianique*.

Analyse. — Trouvé : C, 68.55; H, 7.84; Az, 7.47 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{15}\text{AzO}^2$: C, 68.39; H, 7.77; Az, 7.25.

J'ai identifié ce corps avec celui que l'on obtient en chauffant à 150-160° pendant quelques heures l'acide α -oxyisovalérianique et l'aniline.

Le liquide alcalin de saponification est ensuite acidifié par la

quantité correspondante d'acide chlorhydrique — ce qui provoque une effervescence marquée — et épuisé par l'éther, dont l'évaporation fournit une huile acide se prenant lentement en cristaux. La purification de cet acide est très laborieuse : il a fallu dissoudre dans la soude et épuiser soigneusement cette dissolution par l'éther.

Analyse. — Trouvé : C, 60.95; H, 6.55; Az, 5.84 — calculé pour $C^{12}H^{15}AzO^4$: C, 60.76; H, 6.33; Az, 5.91.

Ce corps est en fines aiguilles microscopiques. Au microscope il apparaît sous la forme de beaux prismes allongés, à bords très nets, fondant à 111-112° avec bouillonnement. Il est très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude, mais avec transformation partielle en sa lactame. Il est soluble dans l'alcool concentré ou étendu, dans l'éther, le chloroforme, le benzène, peu soluble dans l'éther de pétrole.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, il fournit non seulement la lactame correspondante, mais encore l'anilide avec perte d'acide carbonique. Cette dernière réaction se produit encore plus rapidement en présence des alcalis.

3° *Lactame dérivée de la phényluréthane de l'acide α -oxyisovalérianique*

$$CH^3=CH.CHO.COAz.C^6H^5$$

$\begin{array}{c} | \\ CO \end{array}$

, — Lorsqu'on fait bouillir

en effet, avec de l'eau la phényluréthane de l'acide α -oxyisovalérianique, il se dégage aussitôt de l'anhydride carbonique, et lorsqu'on filtre le liquide bouillant après 30 à 40 minutes d'ébullition, le filtrat abandonne un mélange d'octaèdres d'aspect très caractéristique, qui représentent l'anilide, avec de belles aiguilles prismatiques microscopiques, fusibles vers 66°, et qui sont vraisemblablement la lactame cherchée. Je n'ai réussi à isoler que 0^{gr},25 à 0^{gr},30 de ces aiguilles, en mettant à profit leur plus grande solubilité dans l'alcool à 45 0/0. Encore n'arrive-t-on, au prix de pertes énormes, qu'à un résultat incomplet, puisque le dosage de l'azote, le seul que j'aie pu effectuer, a donné : Az trouvé : 6.74; calculé, 6.39.

Je suis arrivé à un meilleur résultat en mettant à profit la propriété que possède la phényluréthane de l'acide α -oxyisovalérianique de se transformer lentement en sa lactame lorsqu'on l'abandonne au contact de l'eau à la température ordinaire. Dans ces conditions, il ne se produit pas d'anilide et la purification du produit est beaucoup plus facile.

Deux grammes de la phényluréthane de l'acide sont soigneuse-

ment pulvérisés et introduits dans un flacon avec 150 cc. d'eau distillée. On abandonne le mélange à la température ordinaire, en ayant soin de l'agiter de temps en temps. Peu à peu on voit la poudre amorphe de l'acide se transformer en petits cristaux aiguillés brillants. Au bout de trois mois, on recueille ces cristaux sur filtre, on les lave avec un peu d'eau froide et on les fait recristalliser dans de l'alcool à 45 0/0. On obtient ainsi de fines aiguilles pouvant atteindre 1 à 2 mm. de long, fusibles à 66-67°.

Analyse. — Trouvé : C, 65.51; H, 6.43; Az, 6.39 — calculé pour $C^{12}H^{13}AzO^3$: C, 65.75; H, 5.94; Az, 6.39.

Ce corps est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau tiède. Cette dissolution est d'abord parfaitement neutre, mais à l'ébullition elle devient rapidement acide par suite de l'hydratation de la lactame. Il est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans le benzène.

(Faculté de médecine de Lille; laboratoire de chimie organique et physiologique.)

N° 102. — Sur quelques sels d'antipyrine; par M. A. REYCHLER.

Dans le traité de chimie organique de Beilstein il est dit expressément que les sels d'antipyrine sont en général extrêmement solubles et peu cristallisables. Les seules combinaisons citées sont le chloroplatinate, un ferrocyanure acide et le picrate.

Par des recherches relativement récentes, la liste des dérivés de l'antipyrine s'est considérablement allongée. Schuyten (1) a étudié les combinaisons de cette base avec le chlorure mercurique et le chlorure cuivrique, ainsi que des salicylates doubles d'antipyrine et de certains métaux (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Mn, Pb). Ville et Astre (2) ont préparé la substance $C^{11}H^{12}OAz^2.HCl.HgCl^2$, ainsi que le bromure et l'iodure correspondants. Patein et Dufau (3) ont ajouté à la salipyrine, déjà connue, toute une série de combinaisons de l'antipyrine avec des substances de nature phénolique. Enfin, Ebert et Reuter (4) ont décrit le sel neutre et le sel acide que l'antipyrine fait avec l'acide camphorique.

(1) SCHUYTEN, *Maandblad voor Natuurwetenschappen*, t. 19, p. 93. *Bulletin de l'Académie de Belgique* (3), t. 33, p. 821; t. 34, p. 933; t. 37, p. 140.

(2) VILLE et ASTRE, *Comptes rendus*, t. 130, p. 837 et 1256.

(3) PATEIN (souvent avec DUFU), *Comptes rendus*, t. 121, p. 532; t. 122, p. 1335; t. 124, p. 233; t. 125, p. 956. — Les mêmes, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 15, p. 609, 611 et 1048; t. 17, p. 314 et 1022.

(4) EBERT et REUTER, *Chemiker Zeitung*, t. 25, p. 43.

Il ressort de cette énumération que les *sels simples* d'antipyrine sont relativement peu connus et n'ont pas suffisamment attiré l'attention des chimistes.

Chlorhydrate d'antipyrine $C^{11}H^{12}OAz^2.HCl$.

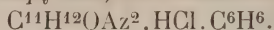
Lorsqu'on évapore une solution aqueuse d'antipyrine additionnée d'un léger excès d'acide chlorhydrique, on obtient un résidu sirupeux, présentant à peine des indices de cristallisation.

Pour obtenir un meilleur résultat, je m'y suis pris de la manière suivante. J'ai concentré au bain-marie un mélange de 30 gr. d'antipyrine, 50 cc. d'alcool et 20 cc. d'acide chlorhydrique fort. Au résidu, déjà partiellement cristallin, j'ai réajouté de l'alcool et une petite quantité d'acide, et j'ai repris l'évaporation. Comme le nouveau résidu ne me paraissait pas encore de consistance convenable, j'ai répété une dernière fois le même traitement. — La masse cristalline ainsi produite était encore considérablement imprégnée d'humidité; mais je l'ai desséchée parfaitement en la lavant à l'alcool additionné d'éther et finalement à l'éther pur, et en la conservant pendant quelque temps dans un exsiccateur garni d'acide sulfurique.

Propriétés du chlorhydrate : cristaux tabulaires assez épais, fusibles à 158-160°; très déliquescents, très solubles dans l'eau; moins solubles dans l'alcool absolu, très peu dans l'éther et dans le benzène (même à l'ébullition).

La composition de la substance est absolument conforme à la formule indiquée. Dans des cristaux bien secs (ayant séjourné pendant 40 heures dans l'exsiccateur), j'ai trouvé, par dosage à l'état de chlorure d'argent, 16.20 0/0 d'acide chlorhydrique. La théorie voudrait 16.23.

Quoique l'antipyrine soit généralement considérée comme une base assez forte (voir la *Chimie Organique* du professeur Anschütz), la solution aqueuse de chlorhydrate est fortement acide, et la composition du sel dissous se laisse très exactement et très nettement déterminer par un simple titrage acidimétrique : 2^{gr},758 de substance ont fourni une solution aqueuse dont la neutralisation (à la phénolphthaléine) a demandé la quantité théorique de potasse caustique normale, soit 12^{cc},25. — Ce résultat n'offre d'ailleurs rien d'étonnant, étant donné qu'une solution aqueuse d'antipyrine libre accuse une réaction parfaitement neutre.

Chlorhydrate d'antipyrine, avec benzène de cristallisation

Le chlorhydrate simple n'est guère soluble dans le benzène, mais assez bien dans un mélange bouillant de cinq parties de benzène et une partie d'alcool absolu. Le refroidissement d'une pareille solution fournit un rendement très abondant de cristaux prismatiques, renfermant du benzène de cristallisation.

Par 18 gr. de chlorhydrate, 90 cc. de benzène et 18 cc. d'alcool, j'ai obtenu 20^{gr},5 de cristaux (lavés au benzène froid, et purifiés par conservation dans un exsiccateur à acide sulfurique).

La nouvelle substance forme des prismes plats et assez allongés; et, comme les individus cristallins glissent facilement les uns sur les autres, elle constitue une masse neigeuse qui tend à s'affaisser par une sorte de croulement. — Elle est très soluble dans l'eau, avec mise en liberté de benzène; beaucoup moins soluble dans le benzol et dans l'éther.

Après deux heures de séjour dans l'exsiccateur, elle a fourni les résultats analytiques que voici :

1° *Dosage de l'acide chlorhydrique* par précipitation à l'état de chlorure d'argent : trouvé, 12.02 0/0. La théorie voudrait 12.04.

2° *Dosage du benzène* : a) Chauffée à l'étuve (110°), la substance perd son benzène et prend un aspect mat. La perte de poids (0^{gr},6995 pour 2^{gr},7013 de substance) est de 25.90 0/0. La théorie voudrait 25.79.

b) Par dissolution dans l'eau, 2^{gr},387 de cristaux ont fourni de 0^{cc},65 à 0^{cc},7 de benzène surnageant. La théorie veut 0^{cc},7.

Après vingt-six heures d'exsiccateur les résultats analytiques ont été sensiblement les mêmes : teneur en acide chlorhydrique 12.01 0/0, teneur en benzène (par perte de poids à 110°) 26 0/0.

La formation d'un sel avec C⁶H⁶ de cristallisation paraît donc bien établie, et le fait est suffisamment rare pour présenter quelque intérêt.

Dextrocamphresulfonate d'antipyrine C¹⁴H¹²OAz².C¹⁰H¹⁵OSO³H.

L'acide camphresulfonique n'est pas bien soluble dans le benzène chaud; mais un mélange équimoléculaire de cet acide et d'antipyrine se dissout aisément. Par une évaporation rapide, sur verre de montre, la solution ne laisse qu'un résidu gluant, qui ne se prend que lentement en une masse cristalline. Mais par le simple refroidissement, dans un cristallisoir couvert, elle donne une

abondance de groupements cristallins, dont les uns sont libres, tandis que les autres adhèrent au verre.

9^{gr},41 d'antipyrine et 11^{gr},61 d'acide, dissous dans 50 cc. de benzène, ont fourni 20^{gr},5 de cristaux (prismes).

Le camphresulfonate ainsi préparé n'est pas déliquescent, mais cependant très soluble dans l'eau (avec forte réaction acide).

La solution alcoolique est neutre au papier de tournesol (1).

Pour faire recristalliser la substance, le meilleur dissolvant est un mélange de 4 volumes d'acétone et 1 volume d'alcool absolu. La solution, saturée à l'ébullition, donne par le refroidissement des prismes assez volumineux, durs et compacts, fusibles à 166°.

L'analyse acidimétrique d'une solution aqueuse de ces derniers cristaux a conduit à un résultat parfaitement conforme à la prévision théorique : la neutralisation de 3^{gr},55 de substance a demandé 8^{cc},45 de potasse caustique normale.

Pour finir, j'ajouterai que j'ai préparé encore quelques autres camphresulfonates de bases ternaires (dérivées de la β -naphthylamine). Mais comme ces substances n'ont d'intérêt qu'au point de vue d'une étude physicochimique encore inachevée, je me réserve de les décrire en une publication ultérieure.

N° 103. — Sur les acides du « *Bignonia catalpa* » ; par MM. A. PIUTTI et E. COMANDUCCI.

Il y a 17 ans que M. S. Sardo (2) avait retiré des fruits de « *Bignonia catalpa* » un acide ($C^{14}H^{14}O^6$) qu'il avait nommé *acide catalpique* en le considérant comme un isomère de l'acide hydrocardénique, voisin de l'acide ipécacuanhique et différant de ce dernier par une molécule d'eau et par un atome d'hydrogène, tout en étant un acide bibasique.

Nous avons conçu des doutes sur la nature et sur la pureté de cet acide en examinant un échantillon de ce composé laissé par M. Sardo dans notre laboratoire. Le long silence gardé par cet auteur après sa première note et l'avantage de pouvoir facilement disposer d'une grande quantité de fruits de *bignonia* (3), nous ont engagés à reprendre cette étude.

(1) Le papier bleu imprégné de cette solution se colore en rouge à l'air humide.

(2) *Gazz. chim. ital.*, t. 14, p. 134.

(3) Je dois vivement remercier M. Pampanini, maire de Conegliano en 1900, qui m'a permis de récolter la matière nécessaire à ces recherches (A. P.).

Extraction de l'acide catalpique. — On a opéré sur 100 kilogr. de siliques de bignonia, séchées à l'air et hachées, correspondant à 500 kilogr. de fruits frais, récoltés en automne, avant la maturité. Après les avoir laissé digérer pendant 20 heures dans 550 litres d'eau à la température ordinaire, on a chauffé le tout pendant 6 heures en y ajoutant par petites portions 5^{kg},8 d'acide sulfurique à 20 0/0.

Après refroidissement, on en a obtenu, par décantation et pression, un liquide qui a été évaporé jusqu'à 1/5 de son volume.

Cette solution, concentrée, a été ensuite épuisée méthodiquement par l'éther qui a laissé par évaporation une matière cristalline jaunâtre, mélangée à un produit visqueux brun (1). Il est à noter que les dernières fractions donnaient avec le perchlorure de fer une coloration intense, tandis que pour les premières la réaction était assez faible, quoique pour celles-ci on obtint un résidu plus abondant.

Le produit brut, pesant 408 gr., a été purifié par cristallisation dans l'eau bouillante ; on a obtenu ainsi 250 gr. d'acide catalpique encore impur, fusible entre 190° et 205°, et 50 gr. d'un autre acide qui se colorait en vert avec le perchlorure de fer.

I. — *Acide catalpique.*

Après plusieurs cristallisations dans l'eau ou dans l'alcool étendu on obtient ce composé parfaitement pur.

Cristallise en prismes isolés ou groupés en mamelons, solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acétone, l'acide acétique, insolubles dans le benzène, la ligroïne, l'éther de pétrole et le chloroforme. F. 212-213° (corr.) (2) ; avec le perchlorure de fer il donne un précipité jaune (3).

Il renferme de l'eau de cristallisation qu'il perd facilement à l'étuve à 100°, ou lentement dans le vide sec. Les analyses ont donné les résultats suivants :

	Acide séché sur l'ac. sulfurique (moy. de 3 anal.).	Acide séché à 100° (moy. de 2 anal.).	Analyses de M. Sardo (moy. de 2 anal.).
C.....	60.53	60.72	60.49
H.....	4.60	4.37	4.87

(1) Ce produit renferme surtout une matière grasse fusible à 59-60°, très soluble dans l'éther chaud.

(2) Le point de fusion indiqué par M. Sardo est 205-207°.

(3) M. Sardo avec son produit évidemment impur obtenait un précipité verdâtre.

La théorie donne pour la formule proposée par M. Sardo ($C^{14}H^{14}O^6$), $C = 60.43$, $H = 5.03$, tandis que nos résultats s'accordent mieux avec les formules $C^{14}H^{12}O^6$ ou $C^7H^6O^3$ pour lesquelles on a : $C = 60.87$ et $H = 4.35$; pour 1 mol. d'eau de cristallisation on calcule, en outre, $H^2O = 11.53$ (trouvé, 11.32).

La détermination de la grandeur moléculaire, faite par la méthode de Raoult en solution acétique, conduit à adopter la dernière formule.

	Concentration.	Abaissém ^t .	Coefficient d'abaissem ^t .	Dépression moléculaire M = 138.	Poids mol. K = 39.	Calc. pour $C^7H^6O^3$.
I.	1,0286	0°31	0,3014	41.60	129,5	138
II	1,8090	0,545	0,3013	41.58	129,2	

L'ensemble de ces caractères concordent avec ceux d'un composé bien connu, l'*acide p.-oxybenzoïque* qui a le même aspect, le même point de fusion et qui se comporte de la même façon avec les dissolvants.

Nous avons voulu cependant confirmer ce résultat inattendu par l'étude de la forme cristalline (que nous devons à M. le professeur E. Scacchi), par la détermination de la solubilité dans l'eau et par la préparation de plusieurs sels et dérivés de cet acide.

Par cristallisation dans l'alcool, dans l'acétone, ou mieux dans un mélange de ces deux dissolvants (1) on obtient des prismes allongés, appartenant au système monoclinique. Les autres caractères cristallographiques que nous a communiqués M. Scacchi sont identiques à ceux de l'acide p.-oxybenzoïque étudié par Knop (*Ann. Chim. Phys.*, t. 127, p. 129) et par E. Reusch (*Journ. f. prak. Ch. n. F.*, t. 16, p. 42; *Zeit f. Kryst*, t. 3, p. 103).

Solubilité. — Une partie d'acide se dissout dans 129,4 d'eau à 15°. Saytzeff (2) a trouvé pour l'ac. p.-oxybenzoïque le rapport 1 : 126, à la même température.

Produits de décomposition ignée. — Notre acide catalpique, par action directe de la chaleur, donne (comme l'ac. p.-oxybenzoïque), CO^2 et un liquide bouillant à 178-180°, qui présente tous les caractères du phénol.

Sel d'ammonium $C^7H^5O^3.AzH^4$. — Paillettes blanches nacrées. On y a dosé l'ammoniaque par distillation avec la magnésie. AzH^3 trouvée 10.74, calculée 10.97.

Sel d'argent $C^7H^5O^3Ag$, 2 1/2 H^2O (3). — Contrairement à

(1) On peut en obtenir des cristaux de 2 cm. de longueur.

(2) *Ann.*, t. 127, p. 135.

(3) SAYTZEFF, *Ann.*, t. 127, p. 135.

l'opinion de M. Sardo, ce sel blanc obtenu par double échange entre le nitrate d'argent et le sel précédent, est suffisamment stable à la lumière, lorsqu'il est pur.

	Trouvé.	Calculé.
H ² O	15.27	15.53
Ag dans le sel anhydre.....	44.45	44.53
Ag dans le sel hydraté	37.66	37.24

M. Sardo avait trouvé, comme moyenne de trois dosages, Ag = 44.74, nombre qui ne s'accordait pas trop avec sa formule pour laquelle on calcule Ag = 43.90.

Sel de baryte (C⁷H⁵O³)²Ba. — Blanc, cristallin.

	Trouvé.	Calculé.	Trouvé par M. Sardo.	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁰ O ⁶ .Ba.
Ba.....	33.12	33.39	33.66	33.17

Éther éthylique. — Obtenu par action de la potasse et de l'iodure d'éthyle sur l'acide catalpique en tubes scellés à 120-125°.

Le produit cristallisé dans l'alcool fond à 112°; le point de fusion du p.-oxybenzoate d'éthyle est 112°,5.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ⁴ $\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$.
C.....	64.76	65.06
H.....	6.03	6.04

Acide anisique. — Obtenu en chauffant pendant 2 heures en tubes scellés le sel potassique de l'ac. catalpique avec l'iodure de méthyle et la potasse, en présence d'alcool absolu.

L'acide, isolé du produit par l'ac. chlorhydrique et cristallisé dans l'alcool étendu, fond à 175°. Le point de fusion de l'acide anisique est identique.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	63.48	63.16
H.....	5.32	5.31

Dérivé acétylé. — Obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur l'ac. catalpique à temp. inférieure à l'ébullition. Lamelles nacrées, F. 187-187°,5. D'après Klepl (1), le point de fusion de l'acide acétyl-p.-oxybenzoïque est 185°.

Un dosage acidimétrique a donné un résultat tout à fait concordant avec la théorie.

(1) *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 28, p. 214.

II. — *Acide qui accompagne l'ac. p.-oxybenzoïque.*

On le purifie en délayant le produit brut (50 gr.) dans l'eau froide pour lui enlever une matière brune qu'il renferme : la partie solide, encore grisâtre, est séparée à la trompe et séchée dans le vide (28 gr.). On en fait cristalliser 22 gr. dans 60 gr. d'eau chaude en présence de noir animal. On obtient ainsi 17 gr. du nouvel acide pur ; il est assez soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétone, l'ac. acétique ; insoluble dans le benzène, la ligroïne, l'éther de pétrole et le chloroforme.

Petits prismes un peu colorés, durs, lourds, F. entre 188° et 190° ; il renferme de l'eau de cristallisation qu'il perd complètement à 119°.

	Trouvé.		Calculé pour	
	Acide hydraté et séché à 119°.	Acide séché à temp. ordin.	$C^{14}H^{12}O^7$.	$C^{14}H^{12}O^7 + 2H^2O$.
H ² O	11.04	"	"	10.98
C.....	57.23	50.98	57.51	51.22
H	4.41	4.70	4.15	4.88

La solution aqueuse, assez acide, présente les caractères suivants : 1) avec l'eau bromée on a du tribromophénol f. à 92-93° ; 2) avec perchlorure de fer, une coloration vert-émeraude intense qui devient brune, puis rouge par addition de soude ; 3) neutralisée par le carb. de soude, elle donne avec le sulfate de fer une coloration violacée ; 4) avec le nitrate d'argent ammoniacal une réduction intense à froid ; 5) avec la liqueur de Fehling, aucune réduction, pas même à l'ébullition ; 6) avec l'acétate de plomb neutre un précipité blanc, cailleboté, soluble dans l'acide acétique.

Une portion d'acide sec chauffée dans une cornue à bain d'huile vers 280°, donne CO², puis du phénol (caractérisé par la formation de tribromophénol fus. à 92-93°) et enfin de la *pyrocatéchine* qui a été reconnue par son point de fusion (104°), sa réaction verte avec le perchlorure de fer et par son dérivé plombique.

Evidemment tous ses caractères sont ceux du composé des acides p.-oxybenzoïque et protocatéchique (C⁷H⁶O³.C⁷H⁶O⁴ + 2H²O) obtenu par Hlasiwetz et Barth (1) en fondant le benjoin ou le sang-dragon avec la potasse (2).

En effet, il n'est pas possible de séparer les deux composants,

(1) *Ann.*, t. 134, p. 278.

(2) Un composé analogue (acide benzoïque-cinnamique) a été retiré du benjoin par Kolbe et Lautemann, *Ann.*, t. 119, p. 139.

ni par cristallisation fractionnée, ni par précipitation fractionnée du sel de plomb.

Même en précipitant, d'après ces auteurs, la solution aqueuse du composé par l'eau bromée et en faisant agir dans la liqueur filtrée l'amalgame de sodium, on n'arrive pas au but.

D'autre côté il nous a été impossible de reproduire ce dérivé par cristallisation ou par fusion des deux composants réunis en quantités équimoléculaires. En outre, la détermination cryoscopique en solution acétique conduit à la moitié du poids moléculaire théorique (trouvé, en moyenne, à deux concentrations différentes : 140.1 — calculé : 292) comme s'il était dans ces conditions dissocié.

III. — *Conclusions.*

Les fruits du « *Bignonia catalpa* », récoltés avant la maturité, ne renferment pas l'acide $C^{14}H^{14}O^3$ (*acide catalpique* de Sardo) mais l'*ac. p.-oxybenzoïque* et le composé des acides *p.-oxybenzoïque* et *protocatéchique* (1). Nous ne savons pas à présent si ces oxyacides s'y trouvent libres ou combinés. La méthode d'extraction suivie et le fait d'avoir rencontré dans les eaux-mères de notables quantités de glucose, nous font penser qu'ils y existent à l'état de glucosides. Mais nous nous proposons de vérifier cette hypothèse en opérant sur une nouvelle récolte de fruits, faite à l'automne dernier.

Pour le moment nous avons voulu, avec cette note, éliminer une erreur qui se reproduit depuis longtemps dans la littérature (2).

(Travail du laboratoire de chimie appliquée à la pharmacie et à la toxicologie de l'Université de Naples, février 1902.)

N° 104. — Sur le dosage de l'urée dans l'urine ; par M. Ch. SALLERIN.

Lorsqu'on veut étudier d'une manière précise la répartition de l'azote entre les divers matériaux de l'urine, les procédés ordinaires pour le dosage de l'urée — je veux dire les procédés gazométriques par l'hypobromite de soude — ne sont plus d'une exactitude suffisante. Il faut avoir recours à des méthodes plus pré-

(1) L'acide protocatéchique a été retiré des fruits de « *Illicium religiosum* » par Eykman (R. t. 4, p. 47).

(2) Voir BEILSTEIN, 3^e édit., t. 2, p. 2019.

cises. Ce sont ces méthodes, qu'en vue d'un travail d'une autre nature, j'ai été amené à comparer entre elles.

I. — La première méthode qui se présente ici est celle de Mörner et Sjöqvist (1). Ce procédé consiste, comme on le sait, à traiter l'urine en milieu éthéro-alcoolique par une dissolution aqueuse de chlorure de baryum et de baryte, qui précipite les matières azotées autres que l'urée et l'ammoniaque. Après 24 heures de contact, on filtre, on évapore l'alcool étheré sous pression réduite et au bain-marie à 50-55°, puis on continue la concentration dans les mêmes conditions, en ajoutant un peu de magnésie qui élimine l'ammoniaque des sels ammoniacaux. Finalement, on chauffe le résidu avec de l'acide sulfurique concentré, et on termine l'opération à la manière d'un dosage d'azote d'après Kjeldahl. La quantité d'azote obtenue est transformée en urée par le calcul.

Je me suis d'abord servi de cette méthode et j'ai constaté qu'elle donne des résultats très constants, ainsi que le démontrent les nombres ci-après. Les résultats sont exprimés en grammes et rapportés au litre d'urine, et l'on a fait pour chaque urine deux dosages parallèles.

18.70	19.87	11.18	23.10	19.87	23.03
18.85	19.89	11.25	22.95	19.80	22.95

Le procédé est donc d'un maniement sûr, bien que l'exécution en soit délicate, et il a été considéré, pendant longtemps, comme le procédé de choix, comme celui qui peut servir à contrôler tous les autres. Mais Salaskin et Zaleski (2), et après eux Braunstein, ont montré que le mélange barytique ne précipite pas l'acide hippurique, et que les résultats obtenus d'après Mörner et Sjöqvist sont trop élevés. En conséquence, ils ont proposé les modifications suivantes.

II. — Après évaporation avec la magnésie, Salaskin et Zaleski ajoutent au résidu de l'acide chlorhydrique des réactifs et complètent à un volume déterminé. De cette dissolution on prélève une partie aliquote et on la chauffe, en tube scellé, à 140° pendant 3 heures. Dans ces conditions, l'urée seule est dédoublée ; l'acide hippurique, et d'une manière générale les amino-acides, ne sont pas touchés, même à des températures plus élevées encore. Après

(1) MÖRNER et SJÖQVIST, *Skand. Arch. f. Physiol.*, t. 2, p. 440. — NEUBAUER et VOGEL, *Analyse des Harns*, 10^e édit. par HUPPERT. Wiesbaden, 1898, p. 811.

(2) SALASKIN et ZALESKI, *Zeit. phys. Ch.*, t. 28, p. 73.

refroidissement, on transvase dans un ballon à distillation, on ajoute de la magnésie et on distille l'ammoniaque formée. Voici les résultats de quelques dosages parallèles exécutés d'après cette méthode :

25.50	22.20	13.10	27.30
25.20	22.40	13.10	27.15

Les résultats sont donc très constants. Ils sont de plus un peu moins élevés que ceux que fournit le procédé de Mörner et Sjöqvist. Ainsi, pour les deux urines qui correspondent aux deux premiers doubles dosages relatés ci-dessus, le procédé de Mörner et Sjöqvist a donné comparativement :

26.77	23.03
—	22.95

Néanmoins j'ai promptement abandonné cette méthode et lui ai préféré la modification de Braunstein, qui est bien plus commode.

III. — La modification de Braunstein (1) est la suivante. L'opération est conduite comme précédemment, mais après avoir chassé l'ammoniaque au moyen de la magnésie, on ajoute au résidu 10 gr. d'acide phosphorique cristallisé, et on chauffe à l'étuve à 140-145° pendant 4 à 5 heures. On évite ainsi l'emploi du tube scellé. Après refroidissement, on dissout le résidu dans de l'eau, on sursature par de la soude, et on distille l'ammoniaque formée avec les précautions ordinaires.

Voici les résultats de quelques dosages parallèles exécutés sur 7 urines :

13.10	27.10	19.94	31.00	18.98	22.05	24.60
13.05	27.40	19.80	31.00	18.98	21.90	24.45

Les résultats sont donc très constants. Ils concordent avec ceux que donne le procédé de Salaskin et Zaleski, ainsi que s'en est assuré Braunstein, et que je l'ai constaté moi-même, du moins sur deux urines. Ainsi, pour les deux premières urines, qui correspondent aux deux premiers doubles dosages relatés ci-dessus, le procédé de Salaskin et Zaleski a donné :

13.10	27.30
—	27.15

J'ai donc finalement conservé ce procédé comme pouvant servir

(1) BRAUNSTEIN, *Zeit. phys. Ch.*, t. 81, p. 381.

à contrôler les autres ; mais je me suis appliqué au préalable à mieux préciser les conditions de son emploi. Quelques irrégularités survenues de temps à autre dans la chauffe avec l'acide phosphorique à 140° avaient, en effet, attiré mon attention. On sait que l'hydrolyse de l'urée commence sous de faibles influences, mais pour qu'elle soit complète, il faut, même en présence d'une grande quantité d'acide, une chauffe plus prolongée qu'on ne pourrait le croire au premier abord.

En opérant sur des solutions d'urée exactement titrées, faites au moment même du dosage et dont on introduisait directement un volume connu dans un matras de Kjeldahl avec 10 gr. d'acide phosphorique, j'ai constaté qu'une chauffe de 5 heures à l'étuve à 140-145° laissait encore place à une perte qui s'est élevée en moyenne à 0^{sr},34 d'urée par litre de solution à 23-29 gr. d'urée p. 1000. Ce n'est qu'en chauffant à 150-155° pendant 7 heures que l'on annule à peu près complètement cette perte, ainsi que je m'en suis assuré par un grand nombre d'opérations, à tel point que pour une solution d'urée pure à 30 gr. p. 1000 on retrouvera, par exemple, 29^{sr},94 d'urée.

J'ai donc uniformément prolongé l'hydrolyse par l'acide phosphorique, pendant 7 heures, à 150-155°. Ce point élucidé, j'ai essayé de me rendre compte de la grandeur de l'erreur que peuvent apporter les autres manipulations du procédé.

On devait se demander notamment si l'évaporation du liquide urinaire, en présence de la magnésie, ne provoque pas l'hydrolyse d'une petite quantité d'urée avec perte de l'ammoniaque formée. MM. Berthelot et André (1) ont montré, en effet, que par une ébullition de 1 h. 1/2, une solution d'urée perd 5.6 0/0 de son azote sous la forme de carbonate d'ammoniaque, dérivant lui-même du cyanate d'ammonium, et que, à 100°, la magnésie décompose, dans une solution d'urée, 2 0/0 du produit pendant la première heure.

On a donc introduit dans une série de ballons 5 cc. de diverses solutions titrées d'urée faites au moment même de l'opération, on a ajouté 80 cc. du mélange éthéro-alcoolique, on a concentré comme dans l'opération de Braunstein, on a ajouté ensuite environ 0^{sr},10 de MgO et on a continué l'évaporation pendant 1 heure. Enfin on a ajouté au résidu 10 gr. d'acide phosphorique, on a hydrolysé pendant 7 heures à l'étuve à 150-155°, et on a distillé à la manière habituelle l'ammoniaque formée.

(1) BERTHELOT et ANDRÉ, *Bull. Soc. chim.* (2), t. 47, p. 481.

Voici quels ont été les résultats obtenus :

Urée p. 1000 mise en expérience.	Urée retrouvée.	Différence.
^{gr} 31,12	^{gr} 30,90	^{gr} 0,22
29,40	29,33	0,07
29,36	28,88	0,48
38,04	37,88	0,16
39,20	39,15	0,05
38,34	37,95	0,39
43,00	42,68	0,32
33,58	33,38	0,20
45,96	45,60	0,36
33,92	33,68	0,24

La moyenne des différences, qui sont toutes en moins, est de 0.29 d'urée pour 1 litre d'une dissolution contenant de 29^{gr},40 à 45^{gr},96 d'urée.

Ces deux points élucidés, — influence de la durée de chauffe pour l'hydrolyse de l'urée, et influence de l'évaporation avec la magnésie, — j'ai essayé de déterminer encore l'erreur globale que peuvent apporter les autres parties de l'opération (filtration, lavage du précipité barytique, élimination plus ou moins parfaite des autres matériaux azotés, décomposition possible d'autres substances azotées pendant l'hydrolyse de l'urée, etc....). J'ai donc préparé une urine artificielle (1) contenant p. 1000 cc. :

Phosphate de soude.....	^{gr} 10,00
Acide urique.....	1,00
Chlorure de sodium.....	10,00
Chlorure d'ammonium.....	0,60
Créatinine.....	1,50
Xanthine.....	0,04
Guanine.....	0,06
Acide hippurique.....	0,40

Pour chaque dosage on prélevait 5 cc. de ce liquide et on y ajoutait des volumes connus d'une solution titrée d'urée, de telle

(1) Par suite d'une erreur de calcul, on a pris ici en AzH^4Cl une quantité d'ammoniaque qui n'est guère que le tiers de celle que l'urine contient en moyenne par litre. Mais comme il s'agit en somme de constater que la magnésie élimine bien toute l'ammoniaque, ce tiers ne laisse pas de représenter une quantité suffisante.

sorte que la solution obtenue fût à 20 ou 30 gr. d'urée p. 1000. Les résultats obtenus ont été les suivants :

Urée p. 1000 mise en expérience.	Urée retrouvée.	Différences.
25 ^{gr} ,83	25 ^{gr} ,58	-0 ^{gr} ,25
—	25,65	-0,18
—	25,80	-0,03
—	25,72	-0,11
3,45 (1)	3,60	+0,15
—	3,59	+0,14
—	3,38	-0,07
—	3,54	+0,09
—	3,61	+0,16
—	3,60	+0,15
29,09	28,60	-0,46
—	28,42	-0,67
—	28,47	-0,67
20,35	20,10	-0,25
—	20,07	-0,28

En laissant de côté les résultats fournis par la dissolution à 3^{gr},45 p. 1000, dont la richesse en urée est trop différente de celle que présente habituellement l'urine, on constate que l'erreur, toujours en moins, a été en moyenne de 0^{gr},38 par litre d'urine artificielle, soit donc sensiblement la même que celle qu'ont fournie les opérations précédentes sur l'urée pure (2).

On peut conclure, je crois, de ces expériences que, d'une part, l'élimination des matériaux azotés que doit précipiter la baryte a été bonne, et, d'autre part, que la décomposition de corps tels que l'acide hippurique, si elle se produit pendant l'hydrolyse de l'urée, ne charge pas le résultat d'une erreur sensible.

J'ai donc conservé la méthode de Braunstein (avec hydrolyse de l'urée pendant 7 heures à 150-155°), comme méthode de choix, et je m'en suis servi pour contrôler l'exactitude d'autres méthodes plus simples. J'exposerai, dans une prochaine note, les résultats de cette partie de mon travail.

(Faculté de médecine de Lille, laboratoire de M. Lambling.)

(1) Par suite d'une erreur de pesée, on a mis 3^{gr},45 d'urée p. 1000 au lieu de 34^{gr},50 que l'on se proposait de peser.

(2) Je ferai remarquer que le coefficient azoturique d'une urine (rapport de l'azote de l'urée à l'azote total), qui serait en réalité de 0,85 par exemple, se trouverait abaissé par le fait de cette erreur à 0,83. Un tel résultat, fourni cependant par une des méthodes de dosage de l'urée les plus précises que nous connaissions, montre combien la détermination de ce coefficient par les méthodes approximatives employées en clinique doit être souvent illusoire.

**N° 105. — Analyse microchimique de quelques alcaloïdes ;
par M. SURRE.**

Autrefois, lorsque dans les expertises chimico-légales les extraits obtenus donnaient un précipité avec les réactifs généraux — notamment avec les réactifs de Mayer et de Bouchardat — on se croyait en droit d'affirmer, dans le résidu, la présence d'un alcaloïde, sauf à le caractériser plus tard par des réactions spéciales. Mais, depuis la découverte des ptomaines, on ne peut plus se permettre pareille conclusion, puisque ces bases cadavériques se comportent comme des alcaloïdes vis-à-vis des réactifs généraux. On se borne alors à dire que le résidu est de nature alcaloïdique, expression vague qui ne me paraît pas correspondre à la réalité des faits depuis que M. Tanret a démontré que certaines peptones, certaines matières albuminoïdes et certains extraits donnaient les mêmes précipités.

Il est donc superflu, dans les recherches de chimie légale, de gaspiller des extraits péniblement obtenus en des essais qu'on sait ne devoir fournir aucune indication utile. En fait, les réactifs généraux sont à peu près abandonnés, et c'est grand dommage, car quelques-uns sont d'une sensibilité extrême pour certains alcaloïdes.

Lorsqu'il y a eu empoisonnement, il est rare que le poids de l'alcaloïde contenu dans l'extrait dépasse quelques dixièmes de milligramme; dans beaucoup de cas, ce poids n'atteint même pas $1/10^e$ de milligramme. Vouloir, sur une aussi petite quantité de matière active, rechercher, non pas tous les alcaloïdes, mais un grand nombre d'entre eux, est une opération matériellement impossible. Eparpiller ses efforts dans toutes les directions, c'est s'exposer à ne rien trouver du tout, et M. Ogier a raison de dire qu'un expert a consciencieusement rempli sa tâche s'il s'est borné à la recherche de quelques alcaloïdes importants — ceux qu'il sait être le plus souvent employés dans un but criminel. Il serait, en effet, déraisonnable de demander davantage à un expert.

C'est pour faciliter mes recherches dans les expertises chimico-légales en m'orientant sûrement et rapidement vers des voies déterminées, que j'avais imaginé de me servir de certains réactifs — non plus au titre de réactifs généraux — mais comme réactifs d'un alcaloïde ou d'un groupe très restreint d'alcaloïdes. Bien que, dans la pratique, je n'aie pas pu tirer profit de ces recherches, je

crois devoir en faire connaître les résultats parce qu'ils pourront être utilisés dans certains cas particuliers.

Mon procédé consiste à faire agir successivement sur la solution alcaloïdique, neutre ou très légèrement acide, trois réactifs généraux (Mayer, Bouchardat, Marmé) et à observer la cristallisation du précipité, soit en lumière naturelle, soit en lumière polarisée.

On a tenté, à diverses reprises, de faire cristalliser ces précipités — mais dans des conditions si défectueuses qu'on a dû renoncer à cette technique. Le procédé consistait, tantôt à abandonner les précipités à eux-mêmes pendant 2 ou 3 jours, tantôt à les chauffer au préalable ; d'autres fois à évaporer à froid en présence d'acide sulfurique concentré. J'ai obtenu, par des moyens différents, quelques-uns de ces précipités à l'état cristallin et je me suis surtout attaché à me placer toujours dans des conditions identiques de cristallisation, à éviter les cristallisations étrangères et à limiter à quelques minutes la durée de l'essai.

Voici le tour de main que j'emploie : on dépose, au centre d'un petit verre de montre, une goutte de la solution alcaloïdique, une goutte de réactif et quelques gouttes d'alcool absolu, de manière à redissoudre le précipité. On porte immédiatement la préparation sous le microscope polarisant pour l'examiner sous un grossissement de 140 diamètres environ. Lorsque la cristallisation doit se faire, on ne tarde pas à apercevoir, sur la surface du liquide, de nombreux cristaux qui se déplacent vivement par suite des mouvements que communique à la couche superficielle l'évaporation active de l'alcool. Si on met au point, sur le fond du verre, on a tout loisir pour examiner attentivement les cristaux qui se sont précipités.

Voici les résultats obtenus :

RÉACTIF DE MAYER. — *Strychnine* : fines aiguilles, isolées ou en forme d'X, d'Y. En lumière polarisée et à l'extinction, légère teinte bleutée.

Codéine : cristaux en forme de petites houppes, d'un blanc d'argent vif en lumière polarisée et à l'extinction.

RÉACTIF DE BOUCHARDAT. — *Brucine* : cristaux en forme de plumeaux. Ces cristaux se réunissent assez facilement et forment alors une sorte de feutrage. En lumière artificielle polarisée et à l'extinction, vif éclairement jaune, bleu, rouge.

Atropine : cristaux courts, trapus, d'un brun foncé. Isolés ou réunis deux à deux par leurs extrémités, ce qui leur donne l'aspect d'accents circonflexes. En lumière polarisée et à l'extinction, quelques-uns de ces cristaux prennent une teinte orangé foncé.

Hyoscyamine : cristallisation identique. A rapprocher de ce fait le suivant : l'hyoscyamine est l'isomère de l'atropine.

RÉACTIF DE MARMÉ. — *Morphine* : cristaux en longs filaments soyeux, sortant des limites du champ. Rien de particulier en lumière polarisée.

Papavérine : cristaux très courts, groupés en grand nombre autour d'un sommet commun. En lumière polarisée et à l'extinction, teinte d'un blanc rosé.

Spartéine : cristaux en feuilles de fougère, disposés parallèlement et implantés sur un axe commun. La cristallisation, par rapport à cet axe, peut être unilatérale ou bilatérale. En lumière polarisée, rien de particulier à signaler.

Les alcaloïdes suivants ne cristallisent pas dans les conditions expérimentales où je me place : *Narcotine*, *narcéine*, *thébaïne*, *quinine*, *quinidine*, *colchicine*, *vératrine*, *cinchonine*, *cinchonidine*, *hyoscyne*, *aconitine*, *cocaïne*, *nicotine*, *cicutine*, *catéine*, *théobromine*, *pilocarpine*, *ésérine*, *québrachine* (?), *dephinine*, *staphysagrine*, *aspidospermine*, *pelletièreine*, *curarine*.

On voit, par ce rapide exposé, que j'ai essayé d'établir des groupements comme on le fait dans l'analyse des solutions de sels. Pour les alcaloïdes pouvant donner des précipités cristallisables, je considère les indications données par l'analyse microchimique comme ayant autant de valeur qu'une bonne réaction chimique.

On comprend tout le parti que l'expert pourrait tirer de ces essais microchimiques qui peuvent être tentés sur quelques gouttes de la solution des extraits cadavériques, le reste de la préparation n'étant nullement compromis et pouvant servir à des réactions chimiques portant sur tel ou tel alcaloïde des trois premiers groupes, déjà presque déterminé, ou sur l'ensemble des alcaloïdes du 4^e groupe.

Malheureusement, dans la pratique, je me suis heurté à des difficultés presque insurmontables. J'ai préparé, en effet, des extraits de foie et de rein de cheval, et, après m'être assuré par une réaction chimique caractéristique que l'extrait renfermait l'alcaloïde de l'un des trois premiers groupes ajouté aux viscères, il m'a été impossible de le caractériser par un essai microchimique. Cet échec doit être attribué à la présence des ptomaines dont les précipités, non cristallisables, entravent la cristallisation du précipité donné par l'alcaloïde.

Il suit de là que cette méthode ne peut être appliquée que dans des cas fort restreints : par exemple, lorsqu'on aura à rechercher

la base d'un sel alcaloïdique, ou bien, dans une expertise, lorsqu'on aura à examiner des fioles qu'on soupçonne avoir contenu un toxique. Il arrive, en effet, fréquemment, que l'expert doit porter son attention sur ces objets aussi bien que sur les viscères. Si des fioles ont contenu un poison, il est évident qu'elles auront été lavées. Mais elles peuvent avoir été mal lavées, surtout si l'alcaloïde était en poudre. Dans ces cas, tout à fait particuliers, les essais microchimiques pourront rendre de réels services.

N° 106. — Dosage de la glycérine par l'acide iodique en présence de l'acide sulfurique; par M. A. CHAUMEIL.

Les méthodes de dosage de la glycérine sont actuellement fort nombreuses, et la place nous manquerait certainement ici, si nous voulions faire l'historique de tous ces procédés. Certains d'ailleurs offrent dans leur application des difficultés d'exécution telles qu'on a dû les abandonner, d'autres ont été délaissés par suite de l'inexactitude des résultats.

Toutes ces méthodes peuvent se ramener à deux groupes :

1° Les méthodes pondérales, usitées pour le dosage de la glycérine dans les liquides de fermentation d'origine sucrée (vin, bière, cidre);

2° Les méthodes volumétriques applicables à la glycérine d'origine industrielle (savonneries, stéarineries).

M. G. Demoussy qui en a fait une étude critique dit en substance (*Dictionnaire de Wurtz*, suppl., t. 4, art. *Glycérine*) :

« Le seul procédé qui paraît jusqu'ici devoir réunir tous les suffrages, est la méthode au bichromate de potassium et nous croyons que tous les dosages de glycérine sans exception doivent être faits par le bichromate; tant qu'on n'aura pas trouvé de méthode plus simple ou plus exacte. »

Le procédé que nous venons d'indiquer présente quelques difficultés que nous avons essayé de supprimer en substituant au bichromate de potassium, un agent oxydant beaucoup plus énergique, l'*acide iodique*, et qui a sur le bichromate de potassium, le grand avantage de ne pas être décomposé par l'acide sulfurique quelle que soit sa concentration.

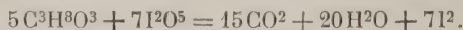
L'action de l'acide iodique sur les matières organiques, a été mis en lumière par les recherches de M. H. Causse; suivant la nature du corps, ou mieux sa constitution, tantôt la substance organique est directement attaquée comme l'acide urique, la morphine; ou bien, l'attaque nécessite l'intervention de l'acide

sulfurique à des doses variables. Tous ces faits ont fait l'objet de plusieurs thèses inaugurales, de MM. Gallimard, Bouillet, Romeyer.

Sur les conseils de M. H. Causse, j'ai entrepris une série de recherches qui m'ont conduit au procédé de dosage que je vais décrire.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Lorsque l'acide iodique est mis au contact de la glycérine, celle-ci est décomposée, il se forme de l'acide carbonique et de l'iode est mis en liberté; cependant, dans ces conditions, l'attaque est des plus incomplète; mais si l'on ajoute de l'acide sulfurique, la combustion de la glycérine est intégrale et peut alors être représentée par l'équation ci-après :



D'où il suit, que : 5 molécules de glycérine, ou 460 de ce polyalcool mettent en liberté 7 molécules d'iode, 1778 de ce métalloïde.

Donc une partie d'iode correspond à 0^{sr},2587 de glycérine, soit V le volume d'hyposulfite de soude N/10 utilisé pour doser cet iode mis en liberté et dont 1 cc. correspond à 0^{sr},0127 d'iode. La relation :

$$V \times 0,0127 \times 0,2587 = \text{glycérine.}$$

Avant d'entrer dans le détail de l'opération, nous distinguerons deux cas, comme M. Demoussy; suivant que la glycérine contient des substances susceptibles d'agir sur l'acide iodique comme le chlorure de sodium, ou n'en contient pas.

1^{er} CAS : *La glycérine est pure de substances agissant sur l'acide iodique.*

Les solutions nécessaires pour le dosage sont :

- 1° Une solution d'acide iodique à 1/5;
- 2° Une solution d'hyposulfite de sodium N/10.

L'appareil dont nous nous servons n'est autre que celui qui a été décrit par Mohr pour le dosage de l'iode.

Pratique de l'opération. — Dans une capsule tarée, on verse une certaine quantité de glycérine dont on détermine le poids, environ 10 gr.; on dissout dans l'eau distillée et on amène au volume de 1 litre. On prélève 10 cc. de cette solution que l'on verse dans le ballon et on ajoute successivement 25 cc. de solu-

tion d'acide iodique, 50 cc. d'acide sulfurique et un fragment de marbre.

On ferme le ballon avec le tube à boule, et l'appareil condenseur étant plongé dans un vase réfrigérant et garni d'iodure de potassium à 1/5, on commence la distillation; l'iode se dégage et vient se dissoudre dans l'iodure, en même temps la liqueur du ballon se décolore, mais conserve toutefois une légère teinte jaune. Ce fait est dû à la présence de la grande quantité d'acide sulfurique; il se forme probablement des éthers sulfuriques de la glycérine qui résistent à l'attaque par l'acide iodique. On laisse refroidir un instant et on ajoute 25 cc. d'eau; le liquide se colore de nouveau et on procède à une deuxième distillation, après avoir remplacé l'iodure du tube condenseur. Lorsque le contenu du ballon est complètement décoloré, on laisse refroidir à nouveau et l'on s'assure que la combustion de la glycérine est complète, en ajoutant encore 25 cc. d'eau. Le plus souvent, on obtient une légère coloration qui correspond à quelques milligrammes d'iode et que l'on chasse dans l'iodure par distillation. Il ne reste plus qu'à réunir les liquides de condensation et à titrer par l'hyposulfite N/10.

Remarque. — L'expérience nous a montré que 3 additions d'eau dans les conditions indiquées étaient nécessaires et suffisantes pour terminer la combustion de la glycérine. Son rôle est ici facile à saisir; elle saponifie les éthers sulfuriques de la glycérine et celle-ci mise en liberté est ensuite oxydée par l'acide iodique. L'emploi du marbre facilite singulièrement l'opération, l'acide carbonique qui se dégage, maintient une légère pression dans l'appareil et empêche les absorptions trop souvent funestes dans ce genre de dosage, surtout à la fin de l'opération; toutefois il est alors nécessaire d'employer un tube condenseur de longue dimension pour assurer la condensation de l'iode.

POIDS de glycérine contenu dans 10 ^{cc} de solution.	VOLUME d'hyposul- fite N/10 employé.	GLYCÉRINE corres- pondante. — Méthode à l'acide iodique.	GLYCÉRINE corres- pondante. — Méthode au bichromate.	RÉSULTATS P. 100.	
				Acide iodique.	Bichromate.
10 ^{cc} = 0,0916..... gr	27,4 cc	0,09002	0,08793	98.27	94.9
10 ^{cc} = 0,1154.....	34,8	0,115316	0,12398	99.90	107.1
10 ^{cc} = 0,08097 (glycé- rine d'industrie	23,0	0,075366	0,06395	93.32	79.0

Nous donnons dans le tableau précédent, les résultats obtenus, d'une part avec la méthode au bichromate, d'autre part avec le procédé que nous indiquons; les opérations ont été faites sur la même solution.

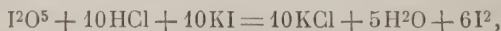
2° CAS : *La glycérine contient des chlorures.*

Nous avons indiqué plus haut, que pour ce cas particulier M. Demoussy conseillait d'éliminer les chlorures par un traitement préalable au carbonate d'argent. Le procédé que nous avons adopté est plus simple il consiste à titrer directement la glycérine impure et à retrancher du volume d'hyposulfite trouvé celui qui revient au chlorure, en tenant compte de la correction nécessaire dans ces conditions.

Le principe du dosage est donc le suivant :

1° Sur un volume déterminé de la solution de glycérine impure, on dose le chlorure par la méthode volumétrique, on obtient ainsi un volume V d'hyposulfite;

2° Si l'on soumet le mélange de glycérine et de chlorure à l'action de l'acide iodique, non seulement la glycérine est brûlée dans les conditions décrites plus haut, mais encore le chlorure est décomposé avec mise en liberté de chlore suivant l'équation :



d'après laquelle 10 molécules d'acide chlorhydrique correspondent à 12 atomes d'iode, ou encore 355 de chlore à 1524 d'iode.

Or 1 cc. d'iode N/10 équivaut à 0^{sr},0127 d'iode.

Si donc x représente le volume de cette solution qui renfermerait 0^{sr},01524 d'iode, on trouve que ce volume est donné par l'équation :

$$x = \frac{1 \times 0,01524}{0,0127} = 1^{\text{cc}},2 \text{ d'iode N/10.}$$

Ceci posé : Si (V) est le volume total d'hyposulfite N/10 et si (v) représente le volume d'argent N/10 employé pour doser le chlorure, pour transformer ce dernier en valeur réelle d'hyposulfite, il suffira de multiplier (v) par le facteur 1,2. En retranchant ce produit (v × 1,2) de V, la différence V — (v × 1,2) donnera l'iode correspondant à la glycérine seulement.

Exemple : Soit trouvé au dosage, V = 28^{cc},6 d'hyposulfite N/10; v = 0^{cc},8 d'azotate d'argent N/10; on aura :

$$28^{\text{cc}},6 - (0,8 \times 1,2) = 27^{\text{cc}},64,$$

et le poids de la glycérine se déduira de la relation

$$P = 27,64 \times 0,0127 \times 0,2587.$$

Pratique de l'opération. — On prépare une solution de glycérine impure d'un titre voisin de 1 0/0 :

1° Sur 50 cc. de la solution, on dose directement les chlorures avec la liqueur N/10 d'argent; le chromate neutre de potasse comme indicateur et le carbonate de chaux pour neutraliser l'acidité si elle existe, le volume ainsi trouvé est rapporté à 10 cc., soit (v);

2° On mesure 10 cc. de la solution de glycérine que l'on introduit dans le ballon, on ajoute successivement l'acide sulfurique, l'acide iodique, un fragment de marbre et on procède à la distillation dans les mêmes conditions que ci-dessus; on titre ensuite à l'hyposulfite; soit V, le volume obtenu, on retranche le volume (v), transformé comme il a été dit en iode et la différence multipliée successivement par les facteurs correspondants est transformée en glycérine; enfin le résultat est rapporté à 100.

Tableau résumant les résultats de différents dosages de glycérines par l'acide iodique.

POIDS DE GLYCÉRINE A 30° B. contenu dans la prise d'essai.			VOLUME DE SOLUTION N/10 d'hyposulfite employé.	GLYCÉRINE corres- pondante trouvée.	RÉSULTAT rapporté à 100 de substance.
Glycérine exempte de chlorures.	10 ^{cc} content :	glyc. ^{gr} 0,10	^{cc} 28,5	0,09363	93.63 %
	10 ^{cc} —	0,15886	47,3	0,15608	97.18
	10 ^{cc} —	0,15886	47,5	0,15673	97.06
	10 ^{cc} —	0,099264	29,4	0,96593	97.30
	10 ^{cc} —	0,1154	35,1	0,11532	99.90
Glycérine contenant des chlorures.	10 ^{cc} content	glycérine ...	0,0915	Vol. d'hyposulfite.. ^{cc} 28,5	98.47
		chlor. de pot.	0,00583	Vol. de nit. d'arg.. 0,8	
				Vol. réel p ^r glycé. 27,7	
	10 ^{cc} content	glycérine ...	0,0877	Vol. d'hyposulfite.. 27,9	97.90
		chlor. de sod.	0,0108	Vol. de nit. d'arg.. 1,8	
				Vol. réel p ^r glycé. 26,1	
	<i>Glycérine récupérée.</i>				
	10 ^{cc} content	glycérine ...	0,1766	Vol. d'hyposulfite.. 27,3	43.91
		Chlor. de sod. (trouvée).		Vol. de nit. d'arg.. 3,7	
				Vol. réel p ^r glycé. 23,6	

Glycérine de récupération. — Certaines industries, telles que la savonnerie, la fabrication de quelques produits pharmaceutiques (glycéro-phosphate de chaux), laissent des glycérines chargées de chlorure de sodium et parfois d'autres sels. Ces glycérines sont concentrées, le chlorure de sodium qui se sépare, est dragué, et les glycérines ainsi récupérées rentrent dans la fabrication.

Leur analyse s'effectue de la même manière que précédemment; seulement, comme dans le cas des glycéro-phosphates, le liquide contient de l'acide phosphorique; le chlore est dosé par la méthode de Wohlfarth et l'opération est conduite comme précédemment.

Nous nous proposons d'appliquer cette méthode de dosage à la détermination de la glycérine dans quelques liquides de fermentation et aussi à quelques préparations pharmaceutiques.

(Laboratoire d'hydrologie de la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 107. — Sur les états que présente l'amidon dans le pain tendre et dans le pain rassis; par M. LINDET.

L'étude alimentaire du pain a porté jusqu'ici plutôt sur le gluten que sur l'amidon, et cependant c'est la recherche des états que présente l'amidon dans le pain qui est de nature à nous donner le plus de renseignements sur son assimilation.

Sous l'influence de la chaleur humide du four, l'amidon se transforme en empois et subit tous les degrés de gélatinisation, depuis l'amidon simplement éclaté jusqu'à l'amidon soluble ou amyloextrine (1). La partie de l'empois qui n'est pas solubilisée, est, elle-même plus ou moins muqueuse; elle se dissout en effet, à l'état d'amyloextrine, dans les réactifs faibles, l'acide chlorhydrique très étendu par exemple, en sorte que la partie insoluble dans ce réactif, d'une concentration déterminée, rapportée à la quantité totale d'amidon, peut mesurer le degré de gélatinisation de l'empois. En outre, il convient de considérer que le grain d'amidon, mis en empois, absorbe, en présence d'un excès de liquide, une quantité d'eau qui est en rapport avec son degré d'éclatement et de perméabilité. Nous avons donc là, deux procédés pour apprécier la gélatinisation.

Dans les analyses qui vont suivre, les dextrines ont été dosées en bloc, et déduites des autres hydrates de carbone existant. 50 gr.

(1) BOUTROUX, *Le pain et la panification*, p. 259.

de pain étaient broyés en présence de 200 gr. d'eau, puis on les passait, en s'aidant d'un pilon plat et d'un jet fin d'eau froide, à travers un tamis n° 40. Le liquide était amené à 500 cc. et filtré. On dosait dans la liqueur filtrée les sucres réducteurs, le saccharose (par le procédé Clerget) et les dextrines (chauffage à 120° pendant 1 heure avec 1 cc. 0/0 d'acide sulfurique).

L'amidon était extrait de 20 gr. de pain, par le procédé que j'ai indiqué (1) (digestion avec 200 gr. d'une solution à 1 0/0 de pepsine en pâte, et à 1^{cc}50 0/0 d'HCl, pendant 24 heures à 35-37°; extraction dans un nouet de bluterie n° 100, récolte de l'amidon par décantation).

Avant de saccharifier l'amidon ainsi isolé, on avait soin de le faire passer dans un tube gradué, et de lire, au bout de 24 heures, la hauteur du dépôt. Le dosage de l'amidon déposé (saccharification 1 heure à 120°, avec 1 cc, 0/0 d'acide sulfurique, polarisation et réduction) permet alors de calculer le volume occupé par 1 gr. d'amidon. Ce volume doit être divisé par celui qu'occupe 1 gr. d'amidon cru, pris dans les mêmes conditions; on peut admettre en effet que le volume d'eau qui remplit les espaces interstitiels des grains est proportionnel au volume du dépôt; le chiffre ainsi calculé, que j'appellerai *coefficient d'absorption*, représente ce que le grain d'empois peut absorber d'eau. On obtient ainsi du même coup les deux résultats qui permettent de connaître la gélatinisation de l'empois, la quantité d'amidon insoluble dans l'acide chlorhydrique à 1^{cc},5 0/0 et la mesure de sa perméabilité ou coefficient d'absorption d'eau.

I. — J'appliquerai tout d'abord ces différentes notions à l'examen analytique des différentes parties d'un pain de 2 kilogr. pris 6 heures après le défournement dans l'état de fraîcheur ou nous le consommons d'ordinaire.

	EAU.	P. 100 DE PAIN SEC.		POUR 100 DE L'AMIDON TOTAL.			Coefficient d'absorption.
		Sucre réducteur.	Saccharose.	Dextrines.	Amidon soluble dans HCl faible.	Amidon insoluble dans HCl faible.	
Mie intérieure.....	44.8	1.2	0.6	6.7	10.7	82.6	4.4
Mie extérieure.....	44.1	1.3	0.7	9.6	10.6	79.8	4.6
Croûte inférieure....	19.3	1.4	0.9	16.9	2.1	81.0	4.7
Croûte supérieure....	15.7	1.3	0.9	11.8	1.5	81.7	4.1

(1) LINDET, *Bull. Soc. chim.*, 1896, p. 1163; 1901, p. 1055.

La croûte renferme donc par rapport à la matière sèche, plus de dextrines solubles que la mie; la croûte inférieure qui était en contact avec la sole, dans une atmosphère humide, en est plus chargée que la croûte supérieure qui a subi une dessiccation plus avancée. L'extérieur de la mie donne plus de dextrines que la mie centrale. Cette richesse relative des différentes parties concorde avec les idées que nous a données M. Boutroux sur la formation de l'amidon soluble.

Le coefficient d'absorption varie dans le même ordre et en fonction des conditions dans lesquelles les différentes parties ont été chauffées; il est plus élevé dans la partie extérieure de la mie, que dans la partie centrale; il est plus élevé dans la croûte inférieure que dans la croûte supérieure, parce que là, un certain nombre de grains d'amidon desséchés dès le début, ont manqué d'eau pour éclater.

II. — Les analyses que j'ai faites de différents pains, à des moments plus ou moins éloignés de leur fabrication, permettent de préciser les phénomènes qui aboutissent à la transformation du pain tendre en pain rassis.

Quand le pain, au sortir du four, est abandonné au refroidissement et au repos, il subit une série de transformations successives. Son arôme se modifie, il devient plus acide, surtout quand il est fait de farines un peu bises; sa croûte cesse d'être cassante, prend de la ténacité et de la souplesse; sa mie qui était grasse, collante, élastique, se désagrège et s'émiette.

M. Boutroux (1) a annoncé le premier qu'il se fait pendant le refroidissement un échange d'eau de la mie vers la croûte, j'ai constaté en effet que la mie d'un pain de 2 kilogr. humide à 46.1 0/0 au moment où le pain sortait du four, ne contenait plus, 8 heures après que 45.4 0/0, 45.3 après 24 heures et 44.9 après 48 heures, tandis que l'hydratation de la croûte passait, pendant le même temps, de 11,4 0/0 à 15.9 0/0, à 19.3 0/0 à 19.9 0/0, On peut aisément expliquer la molesse que prend la croûte par l'absorption d'eau qu'elle subit progressivement.

Mais la transformation de la mie, devenue facile à émietter, ne peut résulter d'un changement aussi faible dans son hydratation. C'est là d'ailleurs un fait que Boussingault avait signalé (2) et qui résulte également des expériences de M. Balland (3).

(1) BOUTROUX, *Le pain et la panification*, p. 252.

(2) BOUSSINGAULT, *Agronomie, Chimie agricole, Physiologie*, t. 5, p. 416.

(3) BALLAND, *Revue de l'intendance*, septembre-octobre 1892.

M. Boutroux (1) a donné à l'amylodextrine un rôle prépondérant dans les phénomènes qui provoquent la désagrégation de la mie; pour lui, l'amylodextrine ou amidon soluble, se présente dans le pain chaud, en solution sursaturée. Au moment du refroidissement celle-ci se dépose sous forme insoluble. Les chiffres que j'ai obtenus vérifient pleinement les observations de M. Boutroux. Mais ce phénomène n'est pas isolé et la rétrogradation de l'amylo-dextrine n'est qu'une partie du travail intérieur auquel le pain est soumis. S'il n'en était pas ainsi, on pourrait, en introduisant dans la farine une certaine quantité de dextrine, choisie parmi celles qui ne rétrogradent pas, éviter, dans un pain rassis, la tendance à l'émiettement. Les essais que M. Arpin, chimiste du syndicat de la boulangerie française, a bien voulu faire faire pour moi dans cette voie, ont donné des résultats négatifs.

A cette notion, il convient d'en ajouter une autre; celle du retrait subi par l'empois d'amidon, que l'examen des chiffres ci-dessous permet d'établir.

		EAU.	DEXTRINES 0/0 du pain sec.	AMIDON insoluble dans HCl faible 0/0 de l'amidon total.	COEFFICIENT d'absorption d'eau.
Croûte....	{ 1 heure après sortie du four.....	11.4	17 0	101.4	4.6
	{ 8 heures.....	15.9	17.2	97.5	4.6
	{ 24 —	19.3	17.6	100.4	4.5
	{ 48 —	19.9	non dosé	98.5	4.1
Mie..	{ I.... { 1 heure.....	46.1	11.1	77.4	6.7
	{ 5 heures.....	45.6	non dosé	»	5.8
	{ 8 —	45.4	7.3	91.0	4.4
	{ 24 —	45.3	2.3	91.8	3.2
	{ 48 —	44.9	2.0	92.6	3.5
	{ II... { 8 heures.....	44.9	6.9	86.7	3.9
	{ 36 —	44.5	3.6	89.2	2.8
	{ 60 —	42.8	3.1	89.5	2.8
	{ III.. { 8 heures.....	45.0	5.4	89.1	4.2
	{ 100 —	41.3	2.4	89.2	2.9

Les résultats obtenus diffèrent nettement suivant que l'on considère la croûte ou la mie. La composition de la croûte, si on laisse de côté son hydratation, reste invariable. La quantité de

(1) BOUTROUX, *loc. cit.*, p. 259.

dextrines est plus considérable que dans la mie ; mais aucune partie de ces dextrines ne rétrograde. L'amidon est éclaté, il est capable d'absorber 4 fois au moins son volume d'eau, aussi bien au sortir du four que 48 heures après. Mais il n'est pas muqueux, il ne se dissout pas partiellement dans l'acide faible, puisque l'amidon recueilli représente la totalité de l'amidon existant.

C'est la mie au contraire qui est le siège de toutes ces transformations. Le poids des dextrines solubles atteint plus de 10 0/0 du pain sec, au moment où le pain sort du four : ce poids diminue progressivement avec le repos jusqu'à ce qu'il ne représente plus que 2 0/0. Il est évident que le produit qui rétrograde ainsi est de l'amyloextrine, la dextrine proprement dite ne pouvant s'insolubiliser dans ces conditions. — L'amidon que l'acide faible dissolvait au début, dans les proportions de 20 à 25 0/0 reprend un état moins muqueux, puisque, quand le pain est rassis, celui-ci n'en dissout plus que 5 à 10 0/0. — Enfin on voit le grain d'amidon empesé, susceptible d'absorber une quantité d'eau de plus en plus faible ; il en prend plus de six fois son volume quand le pain est chaud ; quand il devient rassis, il en absorbe deux fois moins. L'amidon s'est donc contracté et raccorni avec le temps, puis qu'il est devenu moins perméable.

De ces considérations on peut déduire que la tendance de la mie à l'émiettement résulte de ce qu'au moment de la cuisson, les folioles des grains d'amidon éclatés s'enchevêtrent et forment une masse dont l'onctuosité et la ténacité disparaissent dès que l'amyloextrine à rétrogradé, que l'empois est devenu moins muqueux, que le grain s'est raccorni et que la masse contractée présente des fissures, des solutions de continuité. Quand, en réchauffant le pain rassis, on lui fait reprendre l'aspect du pain tendre, c'est que, comme l'a dit M. Boutroux, on reforme de l'amidon soluble ; en outre, on redonne à l'empois l'ampleur de développement qu'il avait perdu.

D'autres que moi sauront tirer de ces renseignements des conséquences intéressant l'alimentation. Sans entrer cependant dans le domaine de la physiologie, je ferai remarquer que l'amidon, dans la mie, n'est hydraté que de son volume d'eau, et qu'en cet état, il peut être digéré. Quand la mie est tendre, l'amidon est en partie soluble, en tous cas, dans un état muqueux favorable à l'assimilation. Mais sous peine de la sentir gonfler dans l'estomac, celui qui la consomme doit boire peu ; les grands mangeurs de pain, ceux qui boivent largement à leurs repas, les campagnards par exemple, s'adressent en général au pain rassis qui absorbe moins d'eau que

le pain tendre. [La croûte renferme plus de dextrines solubles que la mie. Son coefficient d'absorption est élevé, mais il est constant et à peu près égal à celui de la mie fraîche simplement refroidie. Pour un même coefficient d'absorption, elle gonfle plus que la mie, puisqu'en l'état où on la consomme, elle est moins hydratée.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Chaleur spécifique et masse atomique du vanadium; C. MATIGNON et E. MONNET (*C. R.*, t. 134, p. 542; 3.3.1902). — La chaleur spécifique a été déduite de celle de deux alliages de vanadium : 1° un ferrovanadium contenant Va, 26.58; Si, 1.69; Fe, 71.63 et ayant une chaleur spécifique de 0.1185 entre 15° et 100°, ce qui donne pour la chaleur spécifique atomique du vanadium 6.4; 2° un aluminium-vanadium de composition sensiblement AlVa ayant pour chaleur spécifique 0.1565 entre 15° et 100°, ce qui conduit à la chaleur atomique 6.3. Il en résulte que le poids atomique de 51 pour le vanadium s'accorde avec la loi de Dulong et Petit.

R. MARQUIS.

Chaleurs de dissolution de l'ammoniaque solide et liquide prise vers — 75°, et chaleur latente de fusion de l'ammoniaque solide; G. MASSOL (*C. R.*, t. 134, p. 653; 17.3.1902). — La chaleur de dissolution de l'ammoniaque liquide à — 75° a été trouvée de $+1^{\text{cal}},77$ pour 1 moléc.; la chaleur de dissolution de l'ammoniaque solide est de $-0^{\text{cal}},068$ pour 1 moléc. La différence algébrique de ces deux nombres, soit $-1^{\text{cal}},838$ représente la chaleur de fusion moléculaire de l'ammoniaque solide; ce nombre est très voisin de la chaleur de fusion moléculaire de l'eau, $-1^{\text{cal}},43$.

R. MARQUIS.

Sur le point d'ébullition du sélénium et sur quelques autres constantes pyrométriques; Daniel BERTHELOT (*C. R.*, t. 134, p. 705; 24.3.1902). — Le point d'ébullition du sélénium a été trouvé de 690° (moyenne de nombres compris entre 685° et 694°); la variation du point d'ébullition est de 1° pour une varia-

tion de pression de 10 mm. — L'auteur rassemble en un tableau les valeurs suivantes, approchées à 2° près :

Ebullition du sélénium.....	690° + $\frac{H-760}{10}$
— du cadmium	778° + $\frac{H-760}{9}$
— du zinc.....	918° + $\frac{H-760}{8}$
Fusion de l'argent.....	962°
— de l'or.....	1064°

R. MARQUIS.

Sur un nouveau phosphate de soude; H. JOULIE (*C. R.*, t. 134, p. 604; 10.3.1902). — En ajoutant à du phosphate disodique cristallisé la quantité d'acide phosphorique (de densité 1.35) nécessaire pour obtenir une liqueur neutre au tournesol, on constate que le mélange se liquéfie avec abaissement de température — 13°. Par concentration il laisse déposer des cristaux $P^2O^8Na^3H^3$. Ce sel est soluble dans l'eau en toutes proportions, il n'est pas hygroscopique.

R. MARQUIS.

Sur le phosphate sesquisodique; J. B. SENDERENS (*C. R.*, t. 134, p. 713; 24.3.1902). — Réclamation de priorité à propos de la note de M. Joulie (*C. R.*, t. 134, p. 604).

R. MARQUIS.

Sur un orthophosphate monosodique acide; H. GIRAN (*C. R.*, t. 134, p. 711; 24.3.1902). — Les cristaux qui recouvrent les cylindres d'acide métaphosphorique du commerce sont constitués par le phosphate $P^2O^8NaH^5$ dont la chaleur de dissolution est +1^{cal}, 12. Il est déliquescent et très soluble dans l'eau. Sa chaleur de formation à partir de PO^4H^3 sol. et de PO^4Na^2H sol. est de +1^{cal}, 44. Les cylindres d'acide métaphosphorique contiennent de la soude, et leur composition se rapproche de la formule $PO^2Na + PO^3H$.

R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 13 JUIN 1902.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. VADAM (Philippe), ancien expert du Laboratoire municipal,
29, rue Mogador ;

M. BÉRANGER (Lucien), 6, rue de Lesdiguières.

Sont nommés membres non résidents :

M. FEYT (Léon), pharmacien de 1^{re} classe, 48, rue Bayard, à Toulouse ;

M. le Dr PELET (Z.), professeur de chimie à l'Université de Lausanne, 3, place Chaudron, à Lausanne ;

M. DEMOLIS (Louis), docteur ès sciences, 21, Corraterie, à Genève.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. ALLARD (J.), ingénieur civil, 5, rue de Valenciennes, à Roubaix, présenté par MM. PETIT et BÉHAL ;

M. DESCUDÉ, préparateur à la Faculté des sciences de Grenoble, présenté par MM. RECOURA et BÉHAL ;

M. D'ANSELME (Alexandre), ingénieur chimiste des usines Solvay et C^{ie}, Le Salin-de-Giraud (Bouches-du-Rhône), présenté par MM. PERDRIX et CAVALIER ;

M. DUPUY (Paul), ingénieur civil, 3, rue d'Alsace-Lorraine, à Toulouse, présenté par MM. DESTREM et SABATIER ;

M. COUZI (Adolphe), chef des travaux de chimie à la Faculté des sciences de Toulouse, présenté par MM. DESTREM et SABATIER ;

M. PASQUIGNON (Emile), chimiste industriel, Savonnerie du Centre, à Orléans, présenté par MM. MOUREU et BÉHAL ;

M. LAUTH (Charles), a déposé un pli cacheté à la date du 1^{er} juin 1902.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Les procès-verbaux de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 1900-1901 ;

Les mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux ;

Observations pluviométriques et thermométriques faites dans le département de la Gironde (1900-1901), de G. Rayet ;

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert ;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach ;

Les *Annales scientifiques de l'Université de Jassy* ;

Chemical societies of the nineteenth century, de Henry Carington Bolton ;

The John Crerar Library seventh annual report, pour 1901 ; World's fair Bulletin.

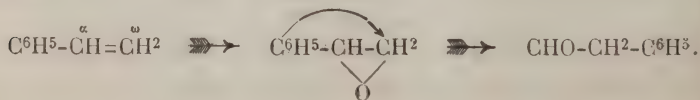
M. FREUNDLER décrit les essais qu'il a faits en collaboration avec M. Béranger en vue d'obtenir les aldéhydes, cétones, acides, etc., dérivés de l'azobenzène.

La méthode de Friedel et Crafts, appliquée à l'azobenzène et au diacétylhydrazobenzène n'a fourni aucun résultat. La condensation n'a pas lieu quel que soit le chlorure d'acide employé.

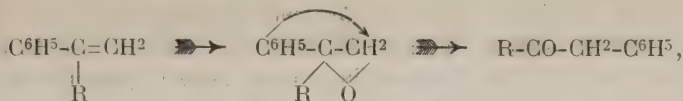
Par contre, la réduction d'un mélange de nitrobenzène et d'acétal diméthylque de l'aldéhyde p.-nitrobenzoïque, par la poudre de zinc, l'alcool et la soude a fourni, entre autres produits, l'acétal $C^6H^5.AzH.AzH.C^6H^4.CH(OCH^3)^2$, à partir duquel il a été facile d'obtenir l'aldéhyde benzène-azo-benzoïque $C^6H^5.Az=Az.C^6H^4.CHO$. Cette réaction sera appliquée à d'autres dérivés nitrés.

Les auteurs ont étudié également le p.-dinitrohydrazobenzène et son dérivé diacétylé. Ils signalent quelques propriétés singulières de ces composés.

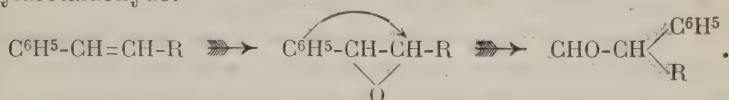
M. M. TIFFENEAU montre que les transpositions moléculaires provoquées par l'action de HgO ou AzO^3Ag sur les iodhydrines du phényléthylène et de ses dérivés s'effectuent suivant une règle unique : le groupe C^6H^5 migre de l'atome de carbone α vers l'atome ω .



De sorte que lorsque les dérivés du styrolène sont substitués en α on obtient des phénylacétones



et lorsqu'ils sont substitués en ω on obtient des dérivés de la phénylacétaldéhyde.

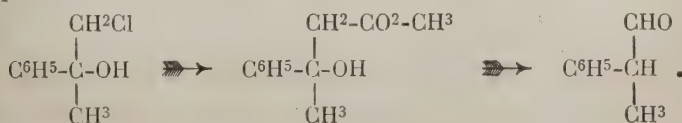


D'autre part, l'instabilité du groupe C^6H_5 ou plutôt sa tendance à migrer d' α en ω est singulièrement renforcée quand ce C^6H_5 est pourvu d'une ou plusieurs substitutions capables d'augmenter sa grandeur moléculaire et, par conséquent, son aptitude à la migration; c'est ce qui explique pourquoi cette transposition moléculaire, qui est toujours réalisable quand on fait agir AzO^3Ag sur les iodhydrines, ne s'effectue avec HgO que lorsque le C^6H_5 est suffisamment substitué; c'est ainsi que l'iodhydrine du paraméthoxystyrolène $\text{OCH}_3-\text{C}^6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}^2$ est transformée directement par HgO en aldéhyde $\text{OCH}_3-\text{C}^6\text{H}_4-\text{CH}^2-\text{CHO}$, alors que la formation d'aldéhyde phénylacétique à partir de l'iodhydrine du styrolène ne s'effectue que par AzO^3Ag .

Dans ces diverses migrations c'est toujours par le même sommet que le groupe aromatique s'attache au nouvel atome de carbone; c'est ainsi que le paraméthoxystyrolène fournit la paraméthoxyphénylacétaldéhyde et non le dérivé méta ou ortho correspondant.

Une autre conséquence de cette migration phénylique est que la transposition moléculaire envisagée ne peut se produire, exclusivement, qu'avec les composés possédant leur C^6H_5 au voisinage de la fonction éthylique; ce qui explique pourquoi il n'a pas été possible d'obtenir de résultats avec les dérivés à chaîne allylique tels que le safrol et le méthyleugénol.

M. Tiffeneau signale la formation d'aldéhyde hydratropique à côté de l' ω -monoacétine du méthylphénylglycol dans l'action de l'acétate de potasse alcoolique sur la chlorhydrine du méthoéthénylphène.



M. BOUGAULT a étudié l'action oxydante du suc de *Russula delecta*, Fr. sur la morphine. L'oxydation se fait assez rapidement et convertit intégralement la morphine en oxymorphine.

Ce résultat appuie l'opinion de ceux qui pensent que la morphine introduite dans l'économie se convertit en oxymorphine.

Si cela est, il conviendra désormais de ne pas négliger la recherche de l'oxymorphine, parallèlement à celle de la morphine, dans les cas d'intoxication par ce dernier alcaloïde.

M. Bougault donne quelques détails sur la solubilité spéciale de l'oxymorphine et de ses sels, ainsi que sur quelques réactions colorées utiles pour différencier l'oxymorphine de la morphine.

M. JAVILLIER communique les recherches qu'il a effectuées sur l'existence de la présure chez les végétaux. Il l'a trouvée dans les sucres de *Lolium perenne*, de *Medicago lupulina*, de *Plantago sativa*, etc. Il montre, en opérant de façon plus rigoureusement scientifique que ses devanciers, que cette présure est tout à fait identique au ferment lab. des animaux.

M. Gabriel BERTRAND, à l'occasion des travaux de M. Arm. Gautier sur l'arsenic normal de l'organisme et des contradictions récentes qui ont paru à ce sujet, a repris l'étude du procédé de Marsh, de la destruction des matières organiques et de l'arsenic normal.

Il est arrivé à déceler jusqu'au $1/2$ millième de milligr. d'arsenic, grâce à des précautions spéciales dont les plus importantes ont pour but d'éviter l'oxydation de l'enduit arsenical. Enfin, il a rencontré dans les tissus kératiniques, et notamment dans les cornes, de si grandes quantités de métalloïde qu'il ne peut plus subsister de doute touchant l'existence de l'arsenic dans l'organisme normal.

M. BÉHAL présente une note de M. Vittenet sur les variations des densités des mélanges hydroalcooliques et une note de M. Cari-Montrand sur les mouts de vendange et vins de liqueur.

Société chimique de Paris. — Section de Lille.

SÉANCE DU 27 FÉVRIER 1902.

Les membres de la Société chimique de Paris, résidant à Lille et aux environs, réunis sur l'initiative de M. Buisine, adoptent la motion suivante :

Sur la proposition de M. Moissan, président de la Société chimique de Paris, les membres de cette Société résidant à Lille, et réunis sur l'initiative de M. A. Buisine, acceptent de constituer à Lille une section analogue à celles qui existent déjà à Nancy et à Lyon.

Le bureau est constitué dans la manière suivante :

Président d'honneur : M. le recteur MARGOTTET.

Président : M. KOLB, administrateur délégué des établissements Kühlmann.

Vice-présidents : M. WILLM, professeur de chimie générale à la Faculté, et M. BUISINE professeur de chimie appliquée à la Faculté.

Secrétaire : M. LEMOULT, maître de conférences de chimie générale.

Il est décidé que les séances auront lieu autant que possible le jeudi dans l'après-midi, pour permettre aux membres n'habitant pas Lille d'y assister.

SÉANCE DU 20 MARS 1902.

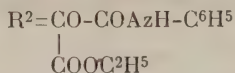
Présidence de M. LAMBLING.

En l'absence de MM. Kolb et Buisine empêchés au dernier moment, M. Lambling accepte de présider la séance. Après règlement de quelques questions locales :

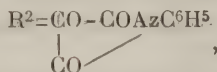
M. LAMBLING fait une communication sur l'action de l'isocyanate de phényle sur les éthers de quelques oxyacides.

M. Lambling a obtenu par l'action de l'isocyanate de phényle, sur des éthers d'oxyacides du type $R^2=COH-CO^2C^2H^5$ (R repré-

sentant un radical gras ou aromatique ou un atome d'hydrogène), les phényluréthanes ou phénylcarbammates de ces composés :



Par saponification de ces éthers on obtient les acides correspondants qui, bouillis avec de l'eau, fournissent des anhydrides internes ou lactames, du type



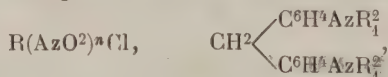
composés qui représentent des dérivés du tétrahydro- β -oxazol ou oxazolidine.

M. Lambling complète, pour les éthers glycolique, lactique et phénylglycolique, l'étude des dérivés que lui a fournis cette série de réactions.

M. LEMOULT fait une communication sur *quelques nouveaux composés d'addition organiques*.

M. Lemoult en faisant réagir les dérivés nitrés du chlorobenzène $\text{R}(\text{AzO}^2)^n\text{Cl}$ ($n=2$ ou 3) sur des dérivés p.-amidés substitués du diphenylméthane $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \swarrow \text{C}^6\text{H}^4\text{AzR}_1^{2'} \\ \searrow \text{C}^6\text{H}^4\text{AzR}_1^2 \end{array}$ dans l'espoir d'éliminer aux dépens de ces deux molécules une molécule HCl (comme cela a lieu dans le cas des amines primaires ou secondaires), et d'obtenir ainsi des dérivés leucos polynitrés du triphénylméthane, n'a pas réussi cette réaction, mais a obtenu des composés d'addition très bien cristallisés, de coloration rouge brun, que l'on scinde facilement et quantitativement en leurs composants sous l'influence de l'eau acidulée ou de l'aniline.

Ces composés résultent de la juxtaposition d'une de chacune des molécules envisagées :

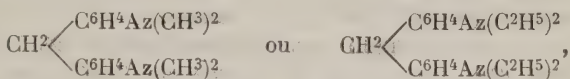


et sont analogues à celui que Romburgh (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 7, p. 227) a trouvé pour le m.-binitrobenzène et le tétraméthyl-diamidodiphenylméthane.

Sous l'influence de l'acide nitrique concentré et chaud, ces composés perdent de l' HCl , mais sans qu'il se soit formé de dérivé leuco; cet HCl résulte de la destruction partielle de la

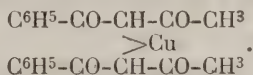
molécule $R(AzO^2)^nCl$, tandis que l'autre portion du composé est transformée en un produit cristallin jaune fondant à 217° , l'hexanitrodiméthyldiamidodiphénylméthane de Romburgh (*loc. cit.*, p. 228).

En généralisant cette réaction, M. Lemoult a obtenu des dérivés d'addition du même type en associant les chlorobinitrobenzène, chlororinitrobenzène, picramide, acide picrique, et dinitrophénol 1.2.4, d'une part, avec



d'autre part; mais il n'a pu réussir à éliminer directement suivant les cas, soit HCl , soit AzH_3 , soit H_2O , dont le départ aurait donné un dérivé leuco du triphénylméthane.

M. VAILLANT indique, pour prendre date, les résultats qu'il se propose de développer ultérieurement et qu'il a obtenus par la réaction sur le dérivé cuprique de la benzoylacétone



soit le chlorure de thionyle SOCl_2 , soit le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 ; dans les deux cas, il y a élimination de chlorure de cuivre et remplacement de l'atome métallique par les groupements : SO ou SO_2 . On obtient des corps solides parfaitement cristallisés.

SÉANCE DU 25 AVRIL 1902.

Présidence de M. WILLM, vice-président.

Présentation de membres nouveaux :

M. HOCHTETTER ingénieur en chef des établissements Kühlmann,
présenté par MM. KOLB et BUISINE;

M. SANSON, préparateur de chimie à la Faculté des sciences;
présenté par MM. WILLM et LEMOULT;

M. LAMBERT, préparateur de pharmacie à l'École de médecine et pharmacie, présenté par MM. LAMBLING et GÉRARD.

M. LAMBLING continue l'exposé de ses recherches relatives à l'action de l'isocyanate de phényle sur les éthers de quelques

oxyacides. Il décrit les dérivés que lui ont fournis les éthers α -oxybutyrique, α -oxyvalérianique normal et α -oxyisovalérianique. Avec chacun de ces corps on obtient la phényluréthane de l'éther, celle de l'acide correspondant, et, par déshydratation de cette dernière, l'anhydride interne ou lactame correspondante. Comme produit accessoire, on obtient l'anilide de l'oxyacide employé, la phényluréthane de ces acides se dédoublant très facilement en présence des alcalis, ou même par simple ébullition avec l'eau, en acide carbonique et en anilide.

M. SALLERIN communique par l'intermédiaire de M. Lambling, les résultats d'un travail sur le dosage de l'urée dans l'urine par quelques-unes des méthodes les plus précises que nous connaissions.

Après avoir successivement essayé les méthodes de Mörner et Sjöqvist, de Salaskin et Zaleski, de Braunstein, M. Sallerin montre que cette dernière doit être considérée actuellement comme un procédé de choix, pouvant servir à contrôler les autres, à condition que l'hydrolyse de l'urée en présence de l'acide phosphorique soit prolongée pendant 7 heures à l'étuve à 150-155°. La limite des erreurs que comporte ce procédé a été établie par de nombreuses expériences de contrôle sur des solutions d'urée, sur des urines artificielles et sur des urines naturelles.

L'erreur en moins est en moyenne de 0^{gr},38 pour 1000 cc. d'urine à 20-30 gr. d'urée

M. Sallerin fait remarquer que le coefficient azoturique d'une urine (rapport de l'azote de l'urée à l'azote total) qui serait en réalité de 0.85 par exemple, se trouverait abaissé par le fait de de cette erreur à 0.83. Un tel résultat, fourni cependant par une des méthodes de dosage de l'urée les plus précises que nous connaissions, montre combien la détermination de ce coefficient par les méthodes approximatives employées en clinique doit être souvent illusoire.

M. E. Gérard, frappé des excellents résultats obtenus par M. Sallerin, demande si on peut arriver, au point de vue analytique, à une approximation aussi grande par la méthode de Freund et Töpfer dont la technique semble si simple, à savoir : traitement de l'urine par l'alcool, précipitation de la solution alcoolique évaporée par l'acide oxalique en solution éthérée, et dosage de l'oxalate d'urée insoluble dans l'éther.

M. Lambling répond que jusqu'ici M. Sallerin n'a pas examiné le degré de précision de cette méthode, qu'il faudrait comparer à la méthode Braunstein.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 28 MAI 1902.

Les membres de la Société chimique de Paris, section de Nancy, se sont réunis à l'Institut chimique, dans l'amphithéâtre d'électro-chimie, le mercredi 28 mai, à 4 heures du soir.

Communications.

M. GUNTZ précise les conditions dans lesquelles l'hydrogène et l'azote réagissent sur le baryum et le strontium et montre qu'elles dépendent des conditions physiques de porosité de l'amalgame.

La tension de dissociation au rouge de ces composés explique également les réactions réciproques de l'hydrogène et de l'azote. Il indique, en même temps, diverses méthodes pour retirer le baryum et le strontium de leurs alliages.

M. P.-Th. MULLER. — *Sur la constitution de l'ammoniaque et des amines dissoutes dans l'eau.*

M. P.-Th. Muller montre d'abord la relation qui unit la chaleur de neutralisation de l'ammoniaque et de quelques amines à leur chaleur d'ionisation, déduite de la constante d'affinité mesurée à diverses températures.

L'accord est satisfaisant ; mais dans les deux cas on mesure la chaleur *totale* de transformation sans qu'on puisse rien conclure relativement à la nature même de la transformation. La méthode optique, qui a si bien réussi dans le cas des pseudo-acides isonitrosés, ne donne ici aucun résultat : en l'appliquant, on arrive à ce fait surprenant qui ne semble pas avoir été signalé, c'est que la réfraction atomique est la même pour l'azote pentavalent des chlorhydrates que pour l'azote de l'ammoniaque et des amines, tant dissoutes que libres (azote trivalent dans ce dernier cas).

MM. J. MINGUIN et GRÉGOIRE DE BOLLEMONT ont montré que la dissociation polarimétrique du stéarate de bornyle gauche (1/4 de molécule dans 1 lit. alcool) est sensiblement la même que celle des éthers bornyliques précédemment étudiés par eux (1).

(1) *Comptes rendus*, 1902, t. 134, p. 608.

L'étude des crotonate, oléate et cinnamate de bornyle gauche leur a permis de conclure, que pour cette catégorie d'éthers, la double liaison n'a pas d'influence sur le pouvoir rotatoire.

Ce fait s'est trouvé également vérifié avec le camphocarbonate d'allyle.

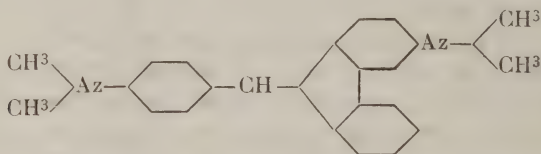
Enfin, ils ont préparé les camphocarbonates de méthyle, de propyle et d'isobutyle, dans lesquels le radical substitué n'est pas directement relié au carbone asymétrique.

Pour ces dérivés la déviation polarimétrique va légèrement en augmentant quand on passe d'un terme au suivant.

M. BLAISE a condensé le bromopivalate d'éthyle et le cyanacétate d'éthyle potassé dans le but de réaliser la synthèse de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique. Il a obtenu en effet, un acide diméthylglutarique, mais qui est différent de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique qui se forme dans l'oxydation de certains dérivés du camphre. Il est donc probable qu'il se produit, au cours de la réaction synthétique, une transposition moléculaire profonde que M. Blaise se propose d'étudier.

MM. A. GUYOT et GRANDERYE, reprenant l'étude des colorants dérivés du phénylfluorène présentent les résultats qu'ils ont obtenu par la diazotation de la leucobase du vert malachite ortho-amidé. La réaction et la méthode sont en tous points semblables à celles signalées par MM. Haller et Guyot (1).

Ils se sont assuré que le rendement n'est pas influencé par la rapidité de décomposition du diazoïque et par la température à laquelle elle a lieu ; ce rendement atteint 16 0/0 de la théorie :



Le colorant obtenu par oxydation, du tétraméthyldiamidophénylfluorène dissymétrique est constitué par de fins cristaux, teignant la laine et les bandelettes mordancées en bain légèrement acide.

La teinture violet sale est fugace et moins vive que dans le cas du bleu fluorénique.

MM. Guyot et Granderye ont également isolé le phénol correspondant et le phénol acétylé. Toute tentative de préparation du fluorénique dérivé du vert brillant a échoué.

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), 1901, t. 25, p. 750.

Société chimique de Paris. — Section de Toulouse.

SÉANCE. DU 23 MAI 1902.

Présidence de M. PAUL SABATIER, président.

M. SURRE signale une cause d'erreur dans l'essai de la matière colorante des vins. Les vins traités par l'anhydride sulfureux ou les bisulfites alcalins pour prévenir la casse ou la guérir, donnent avec l'ammoniaque une coloration bleue parfois très intense qui pourrait faire croire à l'addition d'une matière colorante étrangère. Avant de conclure il faut distiller une portion de vin pour rechercher l'anhydride sulfureux. Si le vin a été sulfité, l'apparition de cette couleur bleue doit être mise sur le compte de la présence de l'acide sulfureux.

M. MAILHE, poursuivant ses recherches sur les déplacements réciproques des oxydes insolubles indique les résultats qu'il a obtenus par l'action de l'hydrate de nickel sur les sels de cuivre et sur quelques sels de zinc. L'hydrate de nickel donne à froid ou à chaud en présence d'un sel de cuivre un sel basique simple. On obtient ainsi les chlorure, bromure, nitrate et sulfate tétra-cuivriques.

Le carbonate et l'oxyde de nickel conduisent au même résultat. L'action de l'oxyde de nickel est très lente et ne se produit qu'à chaud; elle permet d'obtenir le chlorure tétracuvrique $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à l'état cristallisé; il est formé par des prismes hexagonaux.

L'hydrate de nickel, opposé à chaud ou à froid à des solutions de chlorure ou de sulfate, de zinc en précipite un sel basique de zinc, savoir le chlorure tétrazincique $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{ZnO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et le sulfate tétrazincique $\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 3\text{ZnO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, tous deux cristallisés en aiguilles fines.

Dans tous les cas, le déplacement du cuivre ou du zinc est total si la quantité d'hydrate de nickel est suffisante.

MM. Paul SABATIER et SENDERENS communiquent à la société les résultats qu'ils ont obtenus en appliquant leur méthode de contact à l'hydrogénation des carbures éthyléniques. En présence du

nickel réduit, le propylène s'hydrogène à la température ordinaire et se transforme totalement en propane. Avec un excès de propylène et surtout au-dessus de 215° , on a des produits plus condensés à cause de la destruction du propylène qui s'opère dans ces conditions. De même au-dessus de 150° , le nickel provoque l'hydrogénation du triméthyléthylène, de l'hexène β , du caprylène ou octène α , qui se transforment totalement en carbures forméniques correspondants.

Le noir de platine agit sensiblement comme le nickel réduit. Mais le cuivre réduit a une action différente. Il provoque l'hydrogénation des carbures éthyléniques α , tels que le propylène et l'octène α , mais il est sans action sur les autres, le triméthyléthylène et l'hexène β . Cette réaction du cuivre appliquée au limonène confirme dans ce dernier la présence d'une branche éthylénique α .

M. P. FRÉBAULT communique ses recherches sur les bismuthates. Il présente plusieurs échantillons très bien cristallisés de bismuthates de potassium et de sodium obtenus par l'action simultanée de l'azotate de bismuth et de l'eau oxygénée sur les dissolutions alcalines chaudes.

Il a obtenu d'autres bismuthates de potassium, de sodium et de baryum en employant comme oxydant le chlore en présence des alcalis.

Plusieurs de ces sels se dissolvent dans les alcalis très concentrés en donnant des solutions incolores qui par refroidissement laissent déposer des paillettes blanches cristallines dont l'auteur poursuit l'étude.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 108. — Sur la préparation et les propriétés du sulfammonium ; par M. H. MOISSAN.

En 1898 nous avons indiqué (1) que le soufre cristallisé pouvait se combiner à l'ammoniac liquéfié pour fournir un composé de

(1) H. MOISSAN, Préparation du lithium-ammonium, du calcium-ammonium et des amidures de lithium et de calcium (*C. R.*, 1898, t. 126, p. 685).

couleur pourpre, auquel nous avons donné le nom de sulfammonium. Le fait de la dissolution du soufre dans l'ammoniac liquéfié avait été mentionné dès 1873 par M. Gore (1). Plus récemment MM. Franklin et Krauss (2) ont considéré le liquide pourpre obtenu par l'action du soufre sur l'ammoniac comme étant une solution. Enfin en 1900, M. Hugot (3) dans une très intéressante étude sur l'action de l'ammoniac sur quelques métalloïdes, a regardé, lui aussi, le liquide ainsi préparé comme étant une solution de soufre dans le gaz liquéfié.

Nos premiers essais ont porté tout d'abord sur l'attaque par l'ammoniac liquéfié des diverses variétés allotropiques du soufre, et nous avons choisi le soufre octaédrique cristallisé dans le sulfure de carbone, le soufre prismatique obtenu par simple fusion et le soufre insoluble.

Ces trois variétés de soufre ont été maintenues pendant deux heures à une température de -80° . On sait qu'à cette basse température, comme l'a montré M. Dewar, le soufre devient à peu près incolore. Mais en les ramenant à la température ordinaire, ces différentes variétés reprennent en même temps que leur couleur, leur propriété d'être solubles ou insolubles dans le sulfure de carbone.

On a placé alors ces mêmes échantillons de soufre dans trois tubes au fond desquels on a fait arriver de l'ammoniac liquide et bien sec à une température de -80° , puis on a fait le vide dans l'appareil; chaque tube est ensuite scellé. Dans ces conditions, on n'obtient aucune coloration dans les tubes à 80° .

Puis en laissant la température s'élever lentement, on remarque que le soufre insoluble réagit sur l'ammoniac, en donnant une coloration pourpre caractéristique, dès la température de -38° . A cette température les deux autres variétés de soufre n'ont pas fourni de coloration, mais chacune a repris sa couleur jaune habituelle. A $-15,5$ le soufre prismatique réagit à son tour, et le liquide se colore avec rapidité. Enfin à $-11,5$ le soufre octaédrique fournit une belle solution rouge de sulfammonium. Il existe donc une différence bien nette dans l'action de l'ammoniac liquéfié sur ces trois variétés de soufre. Cette différence s'explique par les données thermochimiques qui établissent que le soufre amorphe

(1) GORE, *Proceedings Roy. Soc.*, 1873, t. 21.

(2) FRANKLIN et KRAUSS, *Am. chem. Journ.*, décembre 1898, p. 821.

(3) HUGOT, Recherches sur l'action du sodammonium et du potassammonium sur quelques métalloïdes (*Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, 1900, t. 21).

se transforme en soufre soluble avec un dégagement de chaleur de $+0^{\text{cal}},6$.

Si maintenant nous cherchons à nous rendre compte de la quantité de soufre qui peut entrer en solution, nous reconnaitrons, d'après plusieurs séries d'expériences dont nous donnerons la description aux *Annales de Chimie et de Physique*, que, en tubes scellés, et à la température de $+20^{\circ}$, l'ammoniac liquifié parfaitement sec, dissout environ 30 0/0 de son poids de soufre. Ce chiffre a été obtenu en faisant l'expérience dans un tube de Faraday, en reversant ensuite l'ammoniac liquide saturé de soufre dans l'une des branches, et en solidifiant ensuite le gaz restant dans chaque branche pour pouvoir ouvrir l'appareil. Une analyse indiquait enfin la teneur en soufre et en ammoniac du liquide pourpre (1).

Dès ces premières expériences nous nous sommes de suite demandé si nous nous trouvions en présence d'une solution ou d'une combinaison.

Nous estimons que le soufre, dans l'ammoniac fournit bien une combinaison, et cela pour les raisons suivantes : 1° Si l'on prend les liquides pourpres préparés avec les différentes variétés allotropiques du soufre, ils se conservent indéfiniment en tubes scellés, sous leur propre tension. Mais en les refroidissant suffisamment, ils ne laissent rien déposer, et ils se solidifient tous à 4 ou 5° au-dessous du point de solidification de l'ammoniac, d'après leur teneur en métalloïde, sans donner aucun dépôt de soufre, et sans laisser varier l'intensité de leur coloration.

Cette réaction ne présente donc pas la réversibilité d'un simple phénomène de solubilité. Elle nous apparaît comme une réaction irréversible d'ordre chimique, comparable en quelque sorte à la dissolution d'un sel anhydre dans l'eau, l'état initial ne pouvant être obtenu que par la disparition totale du dissolvant sous l'action d'une source d'énergie étrangère.

2° Il ressort nettement des recherches de M. Etard, que la solubilité d'un solide dans un liquide tend à s'annuler vers le point de congélation de la solution, et à atteindre son maximum, du moins dans le cas général, vers le point de fusion du corps dissous. Si en employant le dispositif même de ce savant, nous recherchons quelle est la quantité de soufre pouvant exister dans l'ammoniac

(1) L'attaque du soufre cristallisé par l'ammoniac liquéfié est assez longue, et pour arriver à un équilibre stable entre ces deux corps, il faut attendre plusieurs jours.

liquide à basse température, nous constatons que ce métalloïde est absolument insoluble dans l'ammoniaque rigoureusement anhydre, tant que la coloration pourpre n'apparaît pas. Tandis que le soufre octaédrique est soluble dans le sulfure de carbone à toute température, il est inattaquable par l'ammoniac entre -75° et $-11^{\circ},5$, c'est-à-dire entre le point de fusion de l'ammoniac et le point où la coloration se produit pour la variété de soufre considérée. Il y a là une contradiction bien nette avec nos connaissances actuelles sur l'allure générale des phénomènes de solubilité;

3° La stabilité du sulfammonium à haute température semble bien démontrer qu'il s'agit d'une combinaison. Dans un tube à paroi épaisse, de $1^{\text{mm}},5$ de diamètre intérieur, nous avons placé quelques cristaux de soufre prismatique que nous avons entouré d'ammoniac liquéfié, de façon à avoir une dissolution complète à la température du laboratoire. Le tube maintenu à -80° et renfermant l'ammoniac solidifié a été scellé. Nous avons ensuite porté ce tube dans un bain d'huile et on l'a chauffé en élevant lentement sa température jusqu'à $+150^{\circ}$. Depuis $-11^{\circ},5$ jusqu'à 90° , la coloration rouge pourpre est intense. Puis à partir de cette température on voit nettement la coloration diminuer, et du soufre se déposer sur les parois du tube. Vers $+131^{\circ}$, le liquide a complètement disparu, le point critique de l'ammoniac est atteint, et l'on ne voit plus dans le tube que quelques globules de soufre fondu d'un jaune pâle.

Par refroidissement le ménisque du liquide réapparaît et l'ammoniac est à ce moment incolore. On peut retourner le tube : le liquide et le soufre fondu, non miscibles se meuvent facilement dans son intérieur. Vers 100° une faible coloration violacée se produit; elle augmente au fur et à mesure du refroidissement, et à la température ordinaire, le tube a repris son aspect primitif et sa belle coloration rouge pourpre.

Il semble donc bien que nous soyons en présence d'un phénomène de dissociation d'un composé instable sous l'action d'une élévation de température. S'il s'agissait d'une simple dissolution, on ne comprendrait pas qu'une élévation de température pût laisser le corps solide et le corps liquide à $+100^{\circ}$.

En résumé, à la température de $+20^{\circ}$ le soufre donne avec l'ammoniac sous pression un composé soluble dans l'excès de gaz liquéfié, avec une coloration rouge intense. De plus dans ces conditions, il se produit un équilibre en présence d'un excès de soufre, de telle sorte que la teneur en métalloïde du liquide est constante et voisine de 30 0/0. Il était logique de penser, dès lors,

que le composé de soufre et d'ammonium était en partie dissocié, et que cette dissociation dépendait de la pression exercée dans le tube scellé par le gaz ammoniac.

En effet, si l'on ouvre le tube, le gaz ammoniac se dégage rapidement, la décomposition du sulfammonium se produit et du soufre se précipite avec sa couleur jaune caractéristique.

De même si nous maintenons une petite quantité de soufre insoluble en présence d'un excès d'ammoniac liquéfié à -35° , à la pression ordinaire, il ne se produit qu'une coloration très faible, la dissociation du sulfammonium étant à peu près complète dans ces conditions de pression et de température.

Au contraire si l'on diminue la température d'un tube scellé contenant de l'ammoniac liquéfié et un excès de soufre, on reconnaît facilement que pour des températures plus basses, la quantité de soufre qui entre en combinaison est plus élevée. Ainsi à une température constante de -23° (1), le soufre blanc donnera, après un contact prolongé, un liquide rouge qui contiendra jusqu'à 39 0/0 de soufre. Ce fait a été vérifié plusieurs fois; du reste tous les tubes scellés contenant une solution de sulfammonium, et préparés à des températures voisines de -40° , abandonnent du soufre bien cristallisé lorsque celles-ci reviennent lentement à la température de $+20^{\circ}$.

On peut obtenir le même résultat en augmentant la pression. Si l'on comprime dans l'appareil de M. Cailletet un mélange de 80 0/0 de gaz ammoniac et d'environ 20 0/0 de gaz azote en présence de soufre en excès, on obtient à la température de -12° et sous une pression de 45 atmosphères une cristallisation rouge en feuilles de fougères formée par le sulfammonium solide. Cette expérience peut être réalisée en prenant un tube de Cailletet courbé à angle aigu, et en plaçant dans la partie inclinée le soufre en poudre (2).

Cette expérience peut être répétée à différentes températures, et sous une pression de 20 atmosphères; à -40° elle nous a fourni les mêmes résultats.

Propriétés physiques. — Lorsqu'on refroidit à -40° une solu-

(1) Cette température était obtenue par l'ébullition tranquille du chlorure de méthyle.

(2) Lorsqu'on fait cette expérience on voit, dès que l'on comprime l'ammoniac, le soufre prendre une belle couleur blanche. Cela tient pensons-nous à ce qu'il se forme tout d'abord à la surface du métalloïde une couche très mince d'un violet pourpre, qui, avec le jaune du soufre, donne l'impression du blanc. Quelques instants après le soufre devient gris, enfin il ne tarde pas à prendre une couleur rouge dont la teinte fonce avec rapidité.

tion concentrée de sulfammonium comprimé à 40 atmosphères, dans un appareil de Cailletet, on voit se former, surtout en détendant légèrement, de petits cristaux rouge rubis, qui se dissolvent dans un excès d'ammoniac, en donnant une solution dichroïque, rouge par transparence et d'un violet-bleu par réflexion.

De même lorsque l'on refroidit comparativement dans un mélange d'acide carbonique et d'acétone deux tubes scellés renfermant, le premier de l'ammoniac liquéfié et le second une solution concentrée de sulfammonium, on reconnaît que l'ammoniac se solidifie à -75° , et qu'à cette température la solution de sulfammonium s'épaissit, mais reste liquide. Cette dernière solution se solidifie vers -85° , en se prenant en une masse de couleur rouge, et sans laisser déposer de soufre.

Si l'on répète cette expérience avec une solution qui ne soit pas saturée de soufre, on voit apparaître, au moment de la fusion, des lamelles blanches d'ammoniac, solides, fusibles à une température moins basse que le sulfammonium.

Nous avons déterminé les tensions des solutions de sulfammonium de concentration différente. Pour les déterminations comprises entre -80° et -40° nous nous sommes servi d'un simple tube barométrique. Pour les expériences faites de 0 à $+20^{\circ}$, nous avons employé un manomètre différentiel, entièrement en verre, dont l'une des branches renfermait de l'ammoniac liquide, et l'autre la solution de sulfammonium. Lorsque ces appareils étaient à une température constante, on mesurait les différentes hauteurs du mercure au cathétomètre. Il résulte de l'ensemble de nos déterminations que les fragments de courbes représentant les tensions sont à peu près parallèles à la courbe des tensions de l'ammoniac liquide établie par Regnault.

Le sulfammonium possède un spectre d'absorption tout à fait caractéristique. Nous ajouterons que cette réaction d'une grande sensibilité peut permettre de reconnaître des traces de soufre. Nous avons placé 2 mg. de soufre dans un tube de verre scellé à faces parallèles contenant $3^{gr},242$ d'ammoniac liquéfié, soit pour 100 de la solution : $0^{mgr},00061$ de métalloïde.

Cette solution, bien que très étendue prend une teinte rouge caractéristique (1); elle fournit un spectre d'absorption contenant deux grandes bandes, l'une qui s'étend sur la partie jaune et orangée, et l'autre sur le bleu, une partie du vert et du violet.

(1) Lorsque le gaz ammoniac contient une très petite quantité de pyridine, la coloration au début de l'expérience ne présente pas la netteté habituelle. Une trace d'eau donne de même une coloration verdâtre.

Enfin si nous prenons une quantité de soufre un peu plus grande, soit 12^{mg},5 pour 3^{gr},242 d'ammoniac liquéfié, nous avons une absorption presque totale du spectre, il ne reste de visible que la partie la moins réfrangible du rouge et une bande de vert.

Le sulfammonium se dissout dans un très grand nombre de liquides, tels que l'alcool absolu et l'éther anhydre. Ces solutions sont stables à basse température. Si par exemple on ajoute de l'éther anhydre refroidi à -80° dans une solution de sulfammonium dans l'ammoniac, on obtient un liquide homogène dont la couleur reste pourpre, mais qui devient bleu si on l'additionne d'une nouvelle quantité d'éther. Si ce dernier mélange est fait à -40° par exemple, la liqueur bleue se décolore et il se dépose du soufre. L'addition d'un dissolvant miscible à l'ammoniac diminue en quelque sorte la tension de ce dernier, et entraîne la dissociation du sulfammonium.

Avec le chloroforme à -80° , on n'observe aucun changement visible de coloration. Mais si on laisse la température s'élever après avoir scellé le tube dans lequel se fait la réaction, on observe à $+15^{\circ}$ une décoloration brusque avec dépôt de soufre cristallisé. Le liquide reste légèrement teinté de jaune, le phénomène est tout à fait comparable à la cristallisation d'une solution sursaturée. Lorsque nous ajoutons à la solution de sulfammonium des liquides non miscibles, il y a souvent réaction entre le sulfammonium et le liquide en présence.

Dans certains cas les liquides pouvant eux-mêmes entrer en réaction avec l'ammoniac, le phénomène devient alors beaucoup plus complexe. C'est ainsi que la benzine a fourni une solution brune, le sulfure de carbone, un liquide d'une belle teinte bleue, le bichlorure de carbone, de très beaux cristaux incolores et un composé orangé, dissociable à la pression ordinaire.

Propriétés chimiques. — Pour faire réagir le sulfammonium sur différents corps simples ou composés, nous avons utilisé la différence qui existe entre la tension de la solution de sulfammonium et celle de l'ammoniac liquéfié. On fait le vide dans un tube étranglé dans son milieu et contenant au-dessus de l'étranglement un certain poids de cristaux de soufre sur un peu de coton de verre.

Au fond du tube se trouve le corps à étudier. Au moyen d'un robinet à trois voies on laisse rentrer le gaz ammoniac qui se liquéfie dans le fond du tube refroidi à 80° , puis on ferme l'appareil par un trait de chalumeau. Dès que le verre est abandonné à la

température ordinaire, des stries rouges descendent du soufre et vont gagner le fond du tube où la réaction se produit.

L'iode en solution ammoniacale brune est décoloré par le sulfammonium en excès, et après le départ de l'ammoniac il reste une masse visqueuse qui ne tarde pas à cristalliser et qui présente les réactions d'une combinaison ammoniacale d'iodure de soufre.

Le sélénium fondu ne réagit pas sur la solution ammoniacale de sulfammonium. Le calcium ammonium en excès fournit avec le sulfammonium un produit blanc insoluble dans l'ammoniac liquéfié, qui est un sulfure de calcium. Lorsque le sulfammonium est en excès, le produit blanc se transforme en beaux cristaux rouges; il se forme dans ce cas un persulfure de calcium susceptible de se combiner à un excès d'ammoniac.

A la température ordinaire le mercure donne avec le sulfammonium un composé cristallisé, qui par dissociation abandonne du sulfure noir de mercure.

L'oxyde de calcium anhydre produit avec le sulfammonium des cristaux rouges et un corps solide très facilement dissociable. L'oxyde de zinc produit des cristaux jaunes orangé déliquescents.

Les chlorure et bromure de sodium ne sont pas attaqués à froid par le sulfammonium, mais le chlorure de manganèse anhydre donne un composé jaune cristallin.

Le chlorure de plomb fournit de petits cristaux jaunes qui se décomposent en noircissant en présence de l'air à la pression atmosphérique. Le bichlorure de mercure donne de même un composé de couleur foncée insoluble dans l'ammoniac, dissociable en présence de l'air avec un dépôt de sulfure de mercure.

Analyse. — De l'ensemble de ces expériences, il ressort nettement qu'il existe une combinaison de soufre et d'ammoniac, de forme $(\text{AzH}^3)^n\text{S}$.

A des températures comprises entre 0° et $+20^\circ$, la teneur en soufre du liquide pourpre semble indiquer qu'il répond à la formule $(\text{AzH}^3)^2\text{S}, 2\text{AzH}^3$:

	I.	II.	III.	Théorie pour $(\text{AzH}^3)^2\text{S}, 2\text{AzH}^3$.
Soufre.....	33.10	33.20	31.90	32.00

Au contraire à la température de -23° le liquide serait $(\text{AzH}^3)^2\text{S}, \text{AzH}^3$:

	I.	II.	III.	Théorie pour $(\text{AzH}^3)^2\text{S}, \text{AzH}^3$.
Soufre.....	39.40	39.10	39.60	38.56

Mais nous sommes en présence d'un composé facilement disso-

ciable, qui, de plus, possède la propriété de s'unir à un nombre de molécules d'ammoniac variable avec la température, de telle sorte que, n'ayant pas isolé ces différentes combinaisons à l'état solide, nous ne pouvons, dans ce premier travail, qu'en indiquer l'existence sans en fixer la formule d'une façon définitive. Nous poursuivrons cette étude.

Conclusions. — Nous avons obtenu par l'action du soufre sur l'ammoniac liquéfié un nouveau composé, le sulfammonium, de couleur rouge foncé, complètement dissociable à la pression et à la température ordinaire, et qui possède la propriété de sulfurer à froid avec facilité un grand nombre de corps simples composés.

N° 109. — Sur quelques propriétés de la chaux en fusion;
par **M. H. MOISSAN.**

L'emploi du chalumeau à oxygène et à hydrogène permit à Robert Hare, en 1802, d'obtenir des températures plus élevées que celles des fours industriels les plus puissants. Ce savant a indiqué le premier que la chaux pouvait être fondue au moyen du chalumeau, sans nous donner aucun détail sur la pureté de l'oxyde de calcium qu'il avait employé dans ses recherches (1). Cette expérience n'a pas été répétée, et depuis un siècle la chaux a été regardée comme une des substances les plus réfractaires que nous possédions. Deville et Debray l'ont utilisée très heureusement pour construire le petit four à réverbère dans lequel ils fondaient et affinaient le platine (2).

Nous avons repris cette étude en partant d'une chaux de marbre très pure, préparée au laboratoire, complètement exempte de silicium, et ne renfermant que des traces de fer et d'aluminium. Nous avons démontré antérieurement que la présence de la silice et de l'alumine augmente la fusibilité de la chaux (3).

Lorsque l'on maintient un fragment de chaux pure à l'extrémité du dard bleu du chalumeau alimenté par l'oxygène et le gaz d'éclairage, on n'obtient pas la fusion de la chaux. Cependant à cause de la tension de vapeur du corps solide à cette température, un peu supérieure à 1800°, la partie fortement chauffée se recouvre

(1) Robert HARE, *Memoir on the supply and application of the Blow-pipe*, 1802 (*Phil. Mag.*, t. 14, p. 228-245, 298-306; *Ann. Chim. Phys.*, t. 45, p. 113-138).

(2) H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE et DEBRAY, *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 56, p. 385.

(3) H. MOISSAN, *Le four électrique*, p. 32.

d'une cristallisation bien nette. Nous avons varié cette expérience en chauffant pendant 1 heure avec un semblable chalumeau, des fragments de chaux dans un petit four à réverbère en chaux vive, et nous n'avons jamais obtenu le phénomène de fusion. Dans la partie cylindrique où s'engageait l'extrémité conique du chalumeau de Deville et Debray, nous avons trouvé parfois de fines aiguilles de chaux cristallisée, mais examinée au microscope, aucune ne présentait trace de fusion.

Si l'on répète ces expériences au moyen d'un chalumeau de Deville et Debray alimenté par du gaz oxygène et du gaz hydrogène, à peu près secs, on n'obtient pas encore la fusion de la chaux. La cristallisation par volatilisation est plus abondante, ce qui témoigne d'une température plus élevée, mais la chaux ne prend pas nettement l'état liquide. La température doit cependant être très voisine de celle du point de fusion. Une petite quantité d'un oxyde métallique d'un silicate ou de silice produit un commencement de fusion, mais ce dernier est toujours superficiel.

Au contraire si le mélange des deux gaz, hydrogène et oxygène est intime, et si l'on emploie exactement 2 vol. d'hydrogène pour 1 vol. d'oxygène mélangés au préalable, on arrive, en faisant brûler le gaz tonnant à l'extrémité d'un tube, à fondre, une petite quantité de chaux vive. Tout autour de la partie fondue qui a pris l'aspect de la cire, on voit qu'il s'est formé une cristallisation bien nette.

Cette dernière expérience démontre bien quelle est l'importance d'un mélange intime de deux gaz lorsqu'on veut obtenir le maximum de température au moyen du chalumeau à oxygène.

Nous avons aussi poursuivi quelques essais avec un chalumeau de forme spéciale alimenté par l'oxygène et l'acétylène. Nous avons obtenu de même que précédemment un feutrage de cristaux sans trace de fusion. La température produite par la combustion de l'acétylène par l'oxygène n'est donc pas plus élevée que celle du chalumeau de Deville et Debray.

De même avec un chalumeau à oxygène et à oxyde de carbone nous avons pu fondre du platine, mais il nous a été impossible d'obtenir la fusion de la chaux vive. Humphry Davy a démontré le premier que la chaux fondait au contact de l'arc électrique. Ainsi que nous l'avons indiqué antérieurement, la fusion de la chaux s'obtient avec une grande facilité dans notre four électrique. Cependant, on n'arrive à une fusion complète bientôt suivie d'une franche ébullition, qu'avec un arc de 300 ampères sous 50 à 70 volts.

Avec un arc de 1000 ampères, ce dernier creuse dans le four en chaux, par fusion et par volatilisation, une cavité ovoïde entourée de chaux fondue. Dans ces conditions les expériences se font à une température constante, qui est celle de l'ébullition de la chaux vive.

Pour exécuter nos nouvelles expériences nous prenons un four à cavité assez grande dans lequel nous plaçons plusieurs centaines de grammes de chaux vive et pure, à la place du creuset, en ayant bien soin de ne fondre que la partie superficielle de cette chaux pure.

Il est facile dans ces conditions, d'amener 500 gr. de chaux en fusion, puis en ébullition. Si cette ébullition dure une dizaine de minutes, on retrouve dans toutes les parties moins chaudes du four, sur le pourtour inférieur du couvercle, ou bien entre les morceaux de chaux pure qui n'ont pas été fondus, une abondante cristallisation de chaux vive.

Ces cristaux, dont certains peuvent mesurer de 2 à 3 mm. de côté, offrent différents aspects. Quelques-uns se présentent en cubes ou parallélépipèdes rectangles absolument transparents, d'autres en fines aiguilles, tantôt opaques, tantôt transparentes.

Si nous examinons ces cristaux au microscope, on reconnaît qu'aucun d'eux n'agit sur la lumière polarisée. Les faces supérieures des cristaux nous ont donné sur la plateforme du microscope un angle qui a varié entre $89^{\circ},64'$ et $90^{\circ},30'$. Les aiguilles sont formées de chapelets de petits cubes superposés. Enfin on rencontre aussi des dendrites dont les pointes sont terminées par des cristaux à apparence cubique.

Nous ajouterons que des cristaux de cette chaux préparés dans le baume de Canada se sont brisés 6 mois plus tard en fournissant des fragments transparents qui agissent vivement sur la lumière polarisée. Ce fait semble indiquer que la chaux anhydre est dimorphe.

Un autre phénomène important nous a été présenté par cette chaux cristallisée. La chaux pure qui a servi à ces recherches avait été préparée par calcination, à $1,500^{\circ}$, au four à vent du marbre dont nous avons parlé plus haut.

La densité de cette chaux prise dans l'essence de térébenthine était de 3,29, 3,30, 3,31, soit une moyenne de 3,30.

La densité de la chaux cristallisée est supérieure. Nous avons trouvé les chiffres de 3,39, 3,39, 3,42, soit une moyenne de 3,40. Ce fait semble donc indiquer une polymérisation de la chaux, plus

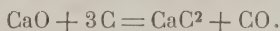
faible, mais analogue à celle qui a été indiquée par M. Ditte pour la magnésie (1).

Nous n'avons jamais rencontré de chaux cristallisée de densité inférieure.

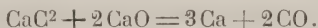
Nous avons alors mesuré la chaleur de neutralisation de la chaux amorphe et de la chaux cristallisée par l'acide chlorhydrique dans le calorimètre de M. Berthelot, mais nous n'avons pas trouvé de différence sensible pour ces deux variétés. Du reste la même expérience avait déjà été faite par M. Henri Gautier (2) avec la chaux fondue, et les résultats avaient été les mêmes.

Comme nous avons eu l'occasion dans nos études de la chimie du four électrique, de suivre beaucoup de réactions en présence de la chaux, nous avons cherché à reconnaître comment se comportait cet oxyde à l'état de fusion. Pour étudier ces réactions, on disposait un certain volume de chaux pure dans la cavité du four, puis on fondait, au moyen de l'arc, la partie supérieure de cet oxyde. On laissait ensuite refroidir le four, et c'était sur cette surface brillante de chaux fondue qu'était placé le mélange de chaux et du corps à étudier. L'arc était rétabli ensuite suivant un temps variable, mais la quantité de chaleur amenée par le courant devait être insuffisante pour fondre la masse entière de chaux pure. On évitait ainsi le mélange de la chaux du four avec l'oxyde pur mis en réaction.

Action du carbone. — Lorsqu'on dispose un cylindre de graphite au contact de la chaux en fusion, le carbone ne tarde pas à réduire cette chaux et à s'entourer d'une couche de carbure de calcium en même temps qu'il fournit de l'oxyde de carbone :



Si la chaux fondue est en excès et si son action se prolonge, le carbure est oxydé à son tour; il se produit une nouvelle quantité d'oxyde de carbone et des vapeurs de calcium



De telle sorte que pendant que cette chaux liquide agit comme oxydant, les réactions qu'elle produit maintiennent réductrices les vapeurs du four, en dégageant continuellement de l'oxyde de carbone et de la vapeur de calcium.

(1) DITTE, De l'influence qu'exerce la calcination sur quelques oxydes métalliques, sur la chaleur dégagée pendant leur combustion (*C. R.*, t. 73, p. 411 et 191).

(2) HENRI GAUTIER, Sur les propriétés thermiques de la chaux préparée à différentes températures (*C. R.*, t. 128, p. 939).

Silicium. — Nous avons placé des fragments de silicium de la grosseur d'une noisette dans un bain de chaux en fusion. En quelques instants, le silicium est oxydé et transformé en silice qui fournit un silicate basique au contact de l'excès de chaux. Si l'expérience dure un peu de temps, les sphères de silicium que l'on retire de la chaux après refroidissement possèdent une cassure rayonnée et ont un aspect métallique très net.

Bore. — Le bore pur aggloméré en cylindres disparaît dans la chaux, en fusion, en produisant un borate de chaux. Si l'expérience est de courte durée, environ 3 minutes (1,000 ampères, 45 volts), on reconnaît que le bore restant est entouré de petits cristaux noirs de borure de calcium CaB_6 que nous avons décrit précédemment (1).

Ces cristaux renferment en effet : B, 61.95; Ca, 38.20 (Théorie pour CaB_6 : B, 62.14; Ca, 37.86). Ils sont recouverts d'un borate basique de calcium très bien cristallisé, qu'il nous a été impossible de séparer de l'excès de chaux. L'acide borique a été retiré de ce mélange et nettement caractérisé.

Titane. — La chaux en fusion oxyde rapidement la fonte de titane. Dans l'espace de 8 minutes, sous l'action d'un courant de 600 ampères sous 100 volts, le titane a complètement disparu. La chaux fondue a pris une teinte marron et s'est partiellement transformée en titanate de chaux basique. Ce mélange est soluble dans l'acide acétique étendu.

Chrome. — Nous avons indiqué précédemment que le chrome renfermant peu de carbone se transforme, au contact de la chaux fondue, en oxyde double de calcium et de chrome très bien cristallisé, et de formule $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 4\text{CaO}$. Depuis nos premières recherches, M. Dufau (2) a poursuivi l'étude de quelques-uns de ces oxydes doubles.

Un fragment de chrome en présence d'un excès de chaux fondue est rapidement attaqué. Le mélange de chaux et d'oxyde double est soluble dans l'acide acétique étendu, et décomposable par l'eau. Si l'oxygène intervient pendant le refroidissement du four, il se produit une petite quantité de chromate.

Manganèse. — Le manganèse fondu est attaqué très rapidement par la chaux en fusion. Une notable partie du métal est volatilisée, et la masse de couleur foncée qui reste après refroidissement est

(1) H. MOISSAN et P. WILLIAMS, Sur la préparation et les propriétés des borures de calcium (*C. R.*, t. 125, p. 629).

(2) DUFAY, Sur quelques oxydes doubles obtenus à haute température (*Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 12 257).

soluble dans l'eau, dans l'eau sucrée et dans l'acide acétique étendu (1). Cette dernière solution ne tarde pas à se décomposer. En présence de la chaux fondue, le manganèse se trouve à l'état d'oxyde manganoux. Le mélange attaqué par l'acide sulfurique à l'abri de l'air a donné du sulfate de calcium et du sulfate manganoux.

Fer. — Le fer est rapidement attaqué par la chaux en fusion, et avant que la réaction soit terminée, le métal restant a pris, sur certaines parties un aspect cristallin bien net. Le fer est oxydé et la chaux prend une teinte foncée.

Nickel et cobalt. — Nous avons chauffé 10 gr. de nickel et 100 gr. de chaux pendant 5 minutes avec un courant de 700 ampères sous 70 volts. Après refroidissement nous avons retiré du four une masse fondue, brillante de couleur rouge. Une surface polie examinée au microscope a permis de reconnaître autour d'un point métallique très brillant une couche brune transparente, en petits fragments, riche en oxyde de nickel, puis plus loin une couche beaucoup plus large d'abord d'un rouge brun, puis rose, dans laquelle on distingue de très beaux cristaux groupés en étoile.

Le cobalt est attaqué et oxydé tout aussi rapidement par la chaux fondue qui prend une coloration bleue intense.

Dans toutes ces réactions la chaux fondue possède des propriétés oxydantes aussi énergiques que la potasse ou la soude.

Platine. — A la température de l'arc le platine est rapidement liquéfié et, mélangé à de la chaux fondue, il entre en ébullition. Après l'expérience on retrouve en abondance des gouttelettes de platine condensées sur les fragments de chaux et sur la partie inférieure du couvercle. En même temps la vapeur de platine se diffuse dans la chaux fondue, et cette dernière prend une teinte enfumée. Parfois on rencontre sur de grandes lamelles de chaux des cristaux de platine bien nets de plusieurs millimètres.

Lorsque la chaux est en fusion au contact du platine, si l'on refroidit brusquement le four en arrêtant l'arc et en retirant le couvercle, on voit nettement au milieu de la masse solidifiée de petites cheminées cylindriques par lesquelles s'échappait la vapeur de platine. En même temps on reconnaît que la chaux qui a été fondue est colorée en noir marron par suite de la condensation des vapeurs de platine qui pénétraient toute la masse.

Ces tubes cylindriques qui laissaient dégager les vapeurs du métal en ébullition ont été retrouvés dans les expériences faites

(1) Toutes ces solubilités ont été étudiées à l'abri de l'oxygène de l'air.

au moyen du nickel, du cobalt, du fer, et surtout du manganèse.

Ces expériences nous démontrent aussi que, dans certains cas, en particulier lorsque l'oxydation ne se produit pas, on peut obtenir assez facilement la cristallisation des métaux par simple vaporisation dans la chaux fondue.

Nous ajouterons que, à cette haute température, le platine fixe du calcium. Nous avons trouvé dans le métal non volatilisé de 2,54 à 3,01 0/0 de calcium.

N° 110. — Recherches sur la constitution des composés de chrome (I); par M. G. WYROUBOFF.

J'ai décrit récemment (1) la forme cristalline et la composition d'une longue série d'oxalates doubles, qui ont pour formule générale $R^2(C^2O^4)^6R^6, nH^2O$, R étant Cr, Al, Fe, et $R = K, Na, (Az^4), Rb, Tl, Li$. Parmi ces composés, quelques-uns sont nouveaux, d'autres avaient été inexactement formulés, et comme mon travail a paru dans un recueil peu connu des chimistes, je reproduis ici, pour ceux que la question intéresse, la liste de tous les corps que j'ai obtenus :

Aluminoxalates.

1. $Al^26C^2O^4(AzH^4)^6, 6H^2O$,
2. $Al^26C^2O^4K^6, 6H^2O$,
3. $Al^26C^2O^4Rb^6, 6H^2O$,
4. $Al^26C^2O^4Tl^6, 4H^2O$,
5. $Al^26C^2O^4Na^6, 9H^2O$,
6. $Al^26C^2O^4Na^6, 5H^2O$,
7. $Al^26C^2O^4Li^6, 11H^2O$,
8. $Al^26C^2O^4Li^6, 19H^2O$,
9. $Al^324C^2O^4Na^{19}K^5, 32H^2O$,
10. $Al^26C^2O^4Rb^3Na^3, 5H^3O$,
11. $Al^324C^2O^4Rb^{14}Na^{50}, 23H^2O$,
12. $Al^1C^2O^4(AzH^4)^3Na^3, 7H^2O$
(ou $5H^2O$).

Chromoxalates.

13. $Cr^26C^2O^4(AzH^4)^6, 6H^2O$,
14. $Cr^26C^2O^4K^6, 6H^2O$,

15. $Cr^26C^2O^4Rb^6, 6H^2O$,
16. $Cr^26C^2O^4Na^6, 9H^2O$,
17. $Cr^26C^2O^4Li^6, 11H^2O$,
18. $Cr^26C^2O^4Li^6, 17H^2O$,
19. $Cr^324C^2O^4Na^{19}K^5, 32H^2O$,
20. $Cr^26C^2O^4(AzH^4)^3Na^3, 7H^2O$,
21. $Cr^26C^2O^4Rb^3Na^3, 7H^2O$.

Ferrioxalates.

22. $Fe^26C^2O^4K^6, 6H^2O$,
23. $Fe^26C^2O^4(AzH^4)^6, 6H^2O$,
24. $Fe^26C^2O^4Rb^6, 6H^2O$,
25. $Fe^26C^2O^4Tl^6, 4H^2O$,
26. $Fe^26C^2O^4Na^6, 9H^2O$,
27. $Fe^26C^2O^4Li^6, 9H^2O$,
28. $Fe^26C^2O^4Li^6, 15H^2O$,
29. $Fe^26C^2O^4K^5Na$,
30. $Fe^26C^2O^4Rb^5Na$,
31. $Fe^26C^2O^4(AzH^4)^3Na^3, 7H^2O$.

(1) *Bull. Soc. min.*, 1900, t. 23, p. 65.

Quelle est au juste la nature de ces corps ? On a fait bien des hypothèses sans grand résultat jusqu'ici, et donné des formules plus ou moins compliquées qui sont de théorie pure, car elles ne sont basées sur aucune réaction précise, sur aucune propriété caractéristique. Tout ce que nous savons d'une façon certaine, c'est que ces corps sont anormaux, « complexes », car leurs éléments ne sont plus décelables par leurs réactifs ordinaires, et qu'ils ne renferment pas d'eau de constitution, puisque parmi les composés que je viens d'énumérer il en est qui sont anhydres. J'ai voulu pénétrer plus avant dans cette question fort obscure, mais fort intéressante, car elle touche, comme on le verra plus loin, à une question beaucoup plus générale, celle de la constitution de sesquioxides eux-mêmes. C'est le résultat de ces recherches que je veux résumer aujourd'hui.

Le premier point qui doit être élucidé est celui-ci : pourquoi l'acide oxalique donne-t-il, avec les sesquioxides, des composés complexes incristallisables alors que les autres acides, y compris les acides bivalents, comme l'acide sulfurique par exemple, forment des sels parfaitement normaux et cristallisés ? Posé en ces termes, le problème paraît insoluble, mais on peut lui donner une autre forme et se demander s'il n'existe pas, dans certaines conditions déterminées, des oxalates de sesquioxides susceptibles de cristalliser et inversement, des sulfates incristallisables. S'il en était ainsi, et si l'on parvenait à transformer les corps normaux cristallisés en corps complexes amorphes, la constitution de ces derniers s'expliquerait plus aisément. En abordant ce problème, je me figurais que je rencontrerais des difficultés considérables ; il n'en a rien été, et la préparation de l'oxalate cristallisé de chrome est tellement simple qu'on ne s'explique pas bien comment ce corps a pu échapper jusqu'ici à l'observation.

Si à la solution récente peu concentrée (10-15 0/0) d'un sel violet de chrome quelconque, *mais faite à froid et ne renfermant pas d'acide libre*, on ajoute une solution également froide de 3 molécules d'oxalate neutre alcalin, on obtient, au bout de quelques heures, un abondant dépôt de cristaux violets clinorhombiques parfois assez gros (1), c'est l'oxalate de chrome $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$. Si la solution chromique est plus concentrée on obtient un magma de fines aiguilles de couleur grise d'un autre hydrate à $12\text{H}_2\text{O}$, fort instable, car ces aiguilles se transforment rapidement, au sein de la liqueur, en une poudre cristalline de l'hydrate supérieur.

(1) *Bull. Soc. min.*, 1901, t. 24, p. 86.

C'est cet hydrate, à $12\text{H}_2\text{O}$, qui se produit si l'on abandonne à l'air, pendant 24 heures, l'hydrate $25\text{H}_2\text{O}$, ou si on le chauffe quelques instants dans l'alcool (2). Pour préparer ce corps, en quantité un peu considérable, le plus simple est de prendre l'alun de chrome qu'on peut avoir très pur, et de l'oxalate potassique, le plus soluble de tous les oxalates alcalins. Si l'opération a été bien conduite, on obtient environ 50 0/0 du chrome contenu dans la solution à l'état d'oxalate parfaitement pur. Il m'a donné à l'analyse : Cr_2O_3 , 18.56 ; C^2O_3 , 26.46, et 52.69 0/0 pour 24 H_2O , pouvant être chassées sans décomposition ; la théorie exige : 18.56, 26.38 et 52.76.

La propriété la plus caractéristique de ce corps est sa complète insolubilité aussi bien dans l'eau que dans l'alcool ; il se comporte, sous ce rapport, comme les oxalates des métaux bivalents. Malgré cette insolubilité et sa grande tendance à la cristallisation, l'oxalate de chrome est cependant un corps excessivement instable. Il suffit de le déshydrater partiellement à 110° (il perd ainsi 21 H_2O), ou bien de le chauffer au contact de l'eau, pour le transformer en oxalate soluble et incristallisable. Cette transformation se produit même avec des cristaux bien séchés, renfermés dans des flacons bouchés et maintenus à $15\text{--}20^\circ$; au bout d'un temps plus ou moins long, ils se liquéfient en un sirop épais qui n'est qu'une solution concentrée de l'oxalate ordinaire.

L'hydrate à 12 H_2O se conserve indéfiniment à l'air, mais si on le renferme dans un tube bien bouché, et si la température dépasse 25° , il se liquéfie comme l'hydrate à 25 H_2O et d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. Je me suis assuré à plusieurs reprises que le corps cristallisé et le corps liquéfié renfermaient la même quantité d'eau. Il est difficile de dire, sans faire des hypothèses plus ou moins compliquées, à quoi tient ce singulier phénomène ; il montre seulement combien faibles peuvent être les influences qui font passer un corps cristallisé en un corps incristallisable, un sel normal en composé complexe. Les cristaux de l'un ou de l'autre hydrate, une fois liquéfiés, séchés à poids constant sur SO_4H_2 donnent un vernis violet qui renferme 30.28 de Cr_2O_3 et, par conséquent, 7 H_2O (th. 30.57 0/0). A 110° la perte est de 3 H_2O (10.30 0/0, th. 10.00) et le corps devient vert.

(2) J'avais donné par erreur dans ma note du *Bulletin de la Société minéralogique*, 13 H_2O . L'erreur tenait à ce que j'avais analysé un produit resté à l'air pendant quelques heures et qui me paraissait complètement transformé. C'est à la même cause que doit tenir l'erreur de M. Rosenheim (*Zeit. anal. Ch.*, t. 28, p. 337), qui a trouvé 16 H_2O .

Ainsi tombe, soit dit en passant, la principale objection que faisait M. Rosenheim (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 15, p. 297) contre la trivalence du glucinium. Il faisait remarquer, en effet, que l'oxalate neutre de glucine était un corps parfaitement cristallisé, tandis que les oxalates des sesquioxides étaient incristallisables.

Parmi les sesquioxides, celui de chrome est le seul qui donne un oxalate normal cristallisable; avec le fer et l'alumine tous mes essais ont donné des résultats négatifs.

Tel est le premier fait acquis: l'oxalate de chrome produit dans des conditions particulières est un sel cristallisable, comparable à tous les sels violets de chrome; ce sel est instable et se transforme par la deshydratation en un composé également violet, mais incristallisable et qui n'est plus un sel proprement dit, mais un corps complexe dont je vais essayer plus loin de déterminer la nature. *C'est ce corps complexe qui entre dans la constitution, aussi bien des oxalates bleus $\text{Cr}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^6\text{R}^6$ que des oxalates rouges $\text{Cr}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^4\text{R}^2$.*

Le second fait est non moins instructif. Le sulfate violet de chrome peut se transformer dans de certaines conditions, précisément inverses de celles que nous venons de voir, en un composé anormal tout en conservant sa couleur violette. Ici c'est le corps complexe qui est d'une extrême instabilité et que l'on n'arrive pas à extraire de sa solution; mais il est facile d'en constater l'existence par une réaction très sensible. On sait que le sulfate de chrome est précipité intégralement de sa solution par l'alcool; or si l'on maintient pendant 24 heures cette solution à 30°, elle ne change nullement de couleur, et l'alcool ne la précipite plus du tout. De même une solution d'alun de chrome maintenu quelque temps à la même température ne donne plus d'oxalate cristallisable lorsqu'on l'additionne d'un oxalate alcalin. Le sulfate, comme l'oxalate, existe donc sous deux états violets de stabilités fort différentes. On peut se demander maintenant pourquoi les sesquioxides du fer et de l'aluminium, si semblables à tant d'égards au sesquioxide de chrome, ne donnent pas d'oxalates cristallisables. La raison qui vient la première à l'esprit, c'est que les sels de fer et d'alumine en passant en solution se transforment en composés complexes semblables au sulfate de chrome chauffé à 30° ou à l'oxalate soluble. Il est certain qu'un changement moléculaire se produit comme on peut le constater pour les sels de fer qui, généralement presque incolores, deviennent bruns lorsqu'ils se dissolvent; mais il est bien difficile d'admettre qu'un changement qui est accompagné comme nous l'avons vu, d'une perte d'eau, se fasse

précisément au sein de l'eau, même à basse température. Il est donc beaucoup plus rationnel, plus conforme à l'ensemble des faits connus, de supposer que la molécule se polymérise en entrant en solution, donnant ce qu'on a appelé fort improprement un sel « basique » et de l'acide libre ; or l'oxalate normal ne peut se former, comme je l'ai dit, en présence d'un acide libre même en faible quantité.

Ces notions générales, une fois établies, nous pourrions aller plus loin et chercher à nous rendre compte de l'ensemble des composés si variés du chrome que nous avons appris à connaître, grâce aux beaux travaux de M. Recoura.

Pour ce faire, il nous faut envisager la chimie minérale à un point de vue quelque peu différent de celui qui a cours aujourd'hui. On admet présentement qu'il n'existe que trois fonctions distinctes, acides, bases et sels, et l'on considère que ces derniers se forment tous, sans exception, par la combinaison d'un hydroxyde et d'un acide *avec élimination d'eau*.

Ces conceptions, dont la simplicité a fait la fortune, sont purement théoriques et ne sont nullement imposées par les faits. Pourquoi les composés métalliques ne posséderaient-ils pas les fonctions que la chimie du carbone nous a fait connaître, pourquoi n'y rencontrerait-on pas des alcools, des aldéhydes, des éthers, des phénols, des amides, des nitriles ? Comment expliquerons-nous les corps « complexes » de plus en plus nombreux si nous ne faisons pas intervenir ces fonctions ? Quel droit avons-nous d'affirmer que les sels neutres ne possèdent pas d'eau de constitution alors qu'un grand nombre d'entre eux, et notamment les sels des sesquioxides, ne peuvent être déshydratés sans être détruits ou transformés en corps d'une toute autre nature ?

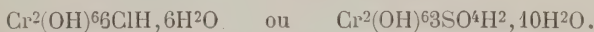
Ce n'est pas dans un travail comme celui-ci qu'on peut discuter ces questions et beaucoup d'autres qui s'y rattachent directement, mais leur énoncé seul nous autorise à chercher une conception plus compréhensive, plus conforme aux faits, mieux appropriée à nos connaissances actuelles.

Je n'examinerai ici que le cas particulier des sesquioxides dont les composés ont une allure très caractéristique malgré la grande diversité de leurs composés obtenus par voie aqueuse. Ces composés contiennent de l'eau de constitution lorsqu'ils forment des sels *normaux* et ne deviennent anhydres que lorsqu'ils sont devenus ce qu'on est convenu d'appeler des « composés complexes ». Tel est le fait fondamental qui domine toute l'histoire des sesquioxides. *Ils agissent non pas seulement par leur élément métallique, mais*

encore et surtout par l'ensemble des hydroxyles qu'ils renferment. Le radical $R^2(OH)^6$ ne se scinde pas. Il entre tout entier dans la combinaison.

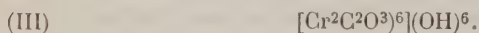
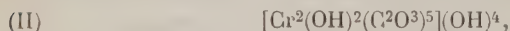
Ce n'est pas là comme on pourrait le penser, une simple hypothèse, plus ou moins vraisemblable ; il est facile de montrer que c'est l'expression exacte de la réalité. Le radical $R^2(HO)^6$ est en effet *complexe* dans le sens qu'on attache à ce terme en chimie minérale ; l'eau y est dissimulée, elle ne peut être complètement chassée à 100° ni même à 150° et lorsqu'on parvient à l'éliminer ne fût-ce qu'en partie, on obtient un tout autre corps avec de tout autres propriétés. On sait par exemple que l'oxyde $Cr^2O^3, 6H^2O$ est complètement insoluble même à chaud dans les acides concentrés. Mais les composés du chrome nous offrent un autre argument non moins décisif. Le chlorure de chrome a pour l'eau une avidité telle qu'en le cristallisant dans l'alcool absolu on n'arrive pas à lui enlever une seule de ses 12 molécules d'eau ; or le chlorure anhydre Cr^2Cl^6 est un corps complètement insoluble dans l'eau. Il faut nécessairement conclure de là, d'abord que si le chlorure soluble est un sel, ce qui n'est pas douteux puisqu'il peut entrer dans des doubles décompositions, le chlorure anhydre n'en est pas un ; ensuite que dans le sel une portion de l'eau fait corps avec la molécule et lui donne son caractère propre. Le chlorure ne peut donc pas être $Cr^2Cl^6, 12H^2O$ parce que le composé Cr^2Cl^6 ne se combine pas à l'eau, de même que le sulfate ne peut être $Cr^2O^3, 3SO^3, 16H^2O$ parce que le composé $Cr^2O^3, 3SO^3$ n'est pas susceptible de s'hydrater.

Si l'on admet cette façon de voir, il est clair qu'on n'a plus aucune raison de supposer que le radical $R^2(OH)^6$ élimine son eau ou l'hydrogène de l'acide auquel il se combine. Ses hydroxyles ne seront plus que des points d'attache servant à fixer les acides, et les sels normaux seront



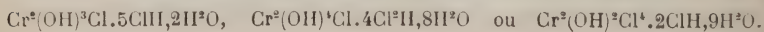
En d'autres termes, nous considérerons comme composés normaux ou sels proprement dits les composés *dans lesquels l'intégrité des deux molécules est respectée*. On comprend ainsi très bien que dans de semblables composés les deux parties constituantes conservent toutes leurs réactions. Mais si l'intégrité est atteinte, si les hydroxyles deviennent matières à échanges et si la combinaison se forme avec élimination de une ou de plusieurs molécules d'eau,

nous aurons non plus des sels, nous aurons des éthers plus ou moins complexes, dans lesquels les caractères propres de l'oxyde et de l'acide seront partiellement ou totalement dissimulés. C'est ainsi que le chlorure vert de chrome qui a la même hydratation que le chlorure violet, mais dans lequel 4Cl seulement peuvent être précipités par le nitrate d'argent (Pelouze) n'est pas un sel d'hydroxyde hexavalent de chrome mais un acide éther complexe $[\text{Cr}^2(\text{OH})^4\text{Cl}^2]4\text{ClH}, 8\text{H}^2\text{O}$ (1). Si par un moyen quelconque on arrive à éliminer tous les hydroxyles on aura Cr^2Cl^6 éther saturé qui n'aura plus aucun des caractères chimiques du sel normal. $\text{Cr}^2(\text{OH})^66\text{ClH}, 6\text{H}^2\text{O}$ dont on serait parti. C'est ainsi également que l'oxalate incristalisable $\text{Cr}^2(\text{OH})^6(\text{C}^2\text{O}^3)^3$ n'est plus un sel à aucun titre mais un véritable éther. Les six hydroxyles n'y sont en effet pas attachés à l'alcali, car si l'on traite la solution par 6KHO on ne précipite pas d'oxyde de chrome, on n'en précipite même pas en employant un grand excès d'alcali, ce n'est qu'à l'ébullition lorsque la molécule est détruite que le chrome est précipité. Ces hydroxyles étant alcooliques, puisqu'ils se combinent aux acides avec élimination d'eau, peuvent être remplacés par des radicaux acides et donner les trois composés à la fois, éthers et acides.



Dans ces trois composés qui n'existent pas à l'état de liberté mais qui deviennent très stables lorsque leurs hydroxyles acides sont remplacés par des bases, l'acide oxalique sera entièrement dissimulé puisque la substitution s'est faite avec élimination d'eau, ce qui est conforme à l'expérience. Le corps (I) qui correspond

(1) Il faut remarquer cependant que le chlorure vert de chrome ne paraît pas avoir une composition constante. Dans un échantillon très bien cristallisé, préparé par M. Recoura et qu'il a eu l'obligeance de m'envoyer, j'ai trouvé que le nitrate d'argent précipitait à froid les 5/6 du chlore. J'ai eu en effet : Cl précipitable à froid, 36.60; Cl précipitable à chaud, 7.00; Cr, 19.69; eau (p. diff.), 40.71. La formule $\text{Cr}^2(\text{OH})^5\text{Cl}^5\text{ClH}, 7\text{H}^2\text{O}$ exige 33.25, 6.65, 19.65 et 40.45. Le dosage ici n'est pas très rigoureux, car le chlorure d'argent fait à froid, avec le chlorure chromique, une combinaison peu soluble dont il est difficile de se débarrasser complètement. D'autre part, MM. Werner et Gubser (*D. ch. G.*, t. 34, p. 1579) ont trouvé que le tiers du chlore pouvait être éliminé à froid par le nitrate d'argent. Il est donc probable qu'on obtient, suivant la durée de l'action de ClH et de la température :



aux sels rouges doit avoir $2\text{H}_2\text{O}$ de constitution ; c'est en effet ce que MM. Werner et Rosenheim ont constaté ; le corps (III) qui correspond aux sels bleus ne doit plus renfermer d'eau de constitution et j'ai montré qu'il en était bien ainsi. Quant au corps (II) qui n'est en somme qu'un mélange équimoléculaire de (I) et (III) il ne paraît pas exister à l'état d'espèce individualisée.

On remarquera que les composés (III) par leur mode de formation, leur formule et leurs propriétés sont les analogues des émétiques et spécialement des émétiques du fer, de l'alumine et du chrome récemment préparés par M. Baudran (1) et qui, eux aussi, sont des éthers acides. Cette analogie montre très clairement que, contrairement à l'opinion admise, l'éthérification dans les émétiques se fait par les hydroxyles de la base qui joue le rôle d'un alcool et non par ceux de l'acide tartrique. La meilleure preuve qu'on puisse en donner c'est que les composés de M. Baudran ne se produisent qu'à froid et se détruisent par la chaleur. Comment admettre que l'acide tartrique, que les acides énergiques n'éthérifient qu'avec difficulté, se laisse éthérifier si facilement par des acides aussi faibles que les sesquioxides ? On conçoit au contraire très bien que l'extrême mobilité des hydroxyles des oxydes que nous constatons dans les composés du chrome, par exemple, permette de passer par une faible élévation de la température de la modification cristallisable à la modification non cristallisée, de la fonction basique à la fonction alcoolique.

Les composés du type (I) (II) et (III) ne paraissent pas exister à l'état de sulfates, mais ils existent à l'état de chlorures car on a décrit depuis longtemps des corps violets qui répondent à 110° aux formules $\text{Cr}^2\text{Cl}^{16}\text{ClK}2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cr}^2\text{Cl}^{16}\text{ClKH}_2\text{O}$ et $\text{Cr}^2\text{Cl}^{16},6\text{KCl}$. Ces corps sont extrêmement instables, l'eau les dissocie et leur solution devient rapidement verte.

On voit ainsi que l'ensemble des composés violets normaux et anormaux s'explique très simplement, sitôt qu'on sort du cadre de ces conceptions par trop simplistes qui règnent encore en chimie minérale.

La seule chose qui puisse nous étonner c'est la singulière facilité avec laquelle ces composés s'éthérifient même à froid et au sein de l'eau, mais cette instabilité moléculaire, dont on n'a d'innombrables exemples en chimie organique, pourquoi n'existerait-elle pas parmi les composés métalliques ?

Les sesquioxides possèdent une autre propriété qu'il importe

(1) *Ann. Chim. Phys.* (7), 1900, t. 19, p. 536.

de mettre en lumière parce qu'elle va nous permettre d'interpréter la constitution des composés verts du chrome, de beaucoup les plus nombreux et les plus intéressants.

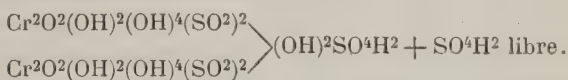
Lorsqu'on examine la longue liste des combinaisons du chrome, on est frappé de deux faits fort singuliers. On sait que l'oxyde chromique est à la fois acide et base ; or comme acide il ne donne de composés stables que ceux qui sont verts et qui ont pour formule $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{RO}$, alors que sa valence exigerait des composés $\text{Cr}^2\text{O}^33\text{RO}$. On sait d'autre part, depuis les recherches de M. Recoura, que l'oxyde précipité d'un sel vert ne fixe plus que deux molécules d'un acide bivalent, en donnant d'ailleurs un sel ordinaire, un composé normal dans le sens que nous avons attaché à ce mot. Si nous essayons d'y introduire une troisième molécule d'acide nous arrivons suivant la température, soit à un sel normal violet soit à un composé vert anormal dans lequel la *totalité* de l'acide est dissimulé. Il résulte de là cette conclusion intéressante que l'hydroxyde des composés *verts* n'est pas le radical $\text{Cr}^2(\text{OH})^6$, engendrant les sels violets et dans lequel tous les hydroxyles ont même fonction, *mais un hydroxyde* $\text{Cr}^2(\text{OH})^2(\text{OH})^4$, dans lequel les hydroxyles sont en partie acides, en partie basiques, et ne pouvant donner comme sels normaux neutres que des composés tels que $\text{Cr}^2(\text{OH})^2(\text{OH})^42\text{SO}^4\text{H}^2$ ou des chromites tels que $\text{Cr}^2(\text{OH})^2(\text{KOH})^2(\text{OH})^4$. On voit ainsi que le passage des composés violets aux composés verts se fait non par une simple deshydratation, comme on l'a soutenu, *mais par un changement de fonctions du radical*.

Ce changement se produit généralement par une élévation convenable de la température, et d'autant plus facilement que l'acide est plus énergique. C'est ainsi que le nitrate ne donne pas de composés verts, l'oxalate et le chlorure en donnent très difficilement, le sulfate, au contraire, fournit même à froid, aisément des composés verts fort stables, lorsque l'acide est en excès.

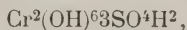
Etudions maintenant plus attentivement le mécanisme de la transformation. D'après ce que nous avons vu, nous pouvons prévoir que la transformation sera susceptible de se produire de deux façons différentes : par élimination d'acide ou par élimination d'eau.

Prenons comme exemple le sulfate violet normal $\text{Cr}^2(\text{OH})^63\text{SO}^4\text{H}^2$ qui a donné le plus grand nombre de dérivés. Si on lui enlève une molécule d'acide, les deux hydroxyles restés libres de toute attache changeront de fonction et nous aurons non pas un sel

« basique », comme on a coutume de le dire, mais un sel normal neutre d'un nouvel oxyde $\text{Cr}^2(\text{OH})^2(\text{OH})^42\text{SO}^4\text{H}^2$, ou un corps anormal $\text{Cr}^2\text{O}^2(\text{OH})^2(\text{OH})^4(\text{SO}^2)^2$ s'il y a eu élimination d'eau en même temps qu'élimination d'acide. On peut enlever l'acide par deux procédés. Ou bien on ajoute à la solution à froid deux molécules d'alcali, la solution devient immédiatement verte. Ainsi s'explique très simplement ce fait bien connu et qui est demeuré inexplicable, que dans les sulfates de sesquioxides et dans les aluns on pouvait saturer une molécule d'acide sans produire *de précipité*. Ces solutions partiellement saturées renferment à côté du sulfate alcalin le sel vert $\text{Cr}^2(\text{OH})^2(\text{OH})^42\text{SO}^4\text{H}^2$ dont tout l'acide sulfurique est précipitable par BaCl^2 . Ou bien on fait bouillir la solution du sulfate; elle devient verte et contient comme l'a montré M. Recoura (1) deux molécules d'acide engagés dans un corps complexe, un molécule précipitable par les sels de barytè, et la moitié de cette dernière à l'état de liberté. Il s'est donc formé le corps $\text{Cr}^2\text{O}^2(\text{OH})^2(\text{OH})^4(\text{SO}^2)^2$ dont je viens de parler. Mais ce corps ne paraît pas pouvoir exister, du moins dans les conditions de l'expérience. Il double sa molécule avec élimination de H^2O et donne un radical basique complexe, polymère, bivalent comme la plupart des polymères des sesquioxides, et se combinant par conséquent à 1 mol. de SO^4H^2 de telle sorte que la solution du sulfate violet devenue verte par la chaleur contient



Si maintenant, laissant dans le sulfate violet normal

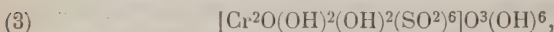
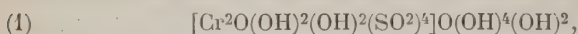


la totalité de son acide nous lui enlevons de l'eau, nous ne pouvons avoir que des composés anormaux, complexes, puisque l'intégrité des 2 molécules ne sera plus conservée. C'est ce que l'observation confirme pleinement. Tant qu'il restera 6 hydroxyles pour former le radical $\text{Cr}^2(\text{OH})^6$ les composés seront violets, et le composé violet le plus déshydraté aura pour formule $\text{Cr}^2(\text{OH})^63\text{SO}^3$. C'est le corps qui existe, comme je l'ai montré, dans la solution du sulfate maintenu longtemps à 30° et qui constitue pour l'oxalate

(1) *Ann. Chim. Phys.*, (7), 1895, t. 4, p. 494.

la variété soluble et incristallisable. Sitôt que nous enlevons de l'eau à ce corps l'hydroxyde change complètement de nature, ses hydroxyles s'individualisent, la fonction acide apparaît et les composés deviennent verts. Cette seconde et plus profonde déshydratation s'obtient en chauffant le sulfate solide, soit seul, soit en présence d'acide sulfurique.

Le dernier corps violet étant $\text{Cr}^2(\text{OH})^6\text{SO}_3$, le premier corps vert sera $\text{Cr}^2\text{O}(\text{OH})^2(\text{OH})^2(\text{SO}_2)^3(\text{OH})^6$. Il dérive en effet du sulfate vert normal $\text{Cr}^2(\text{OH})^2(\text{OH})^4(\text{SO}_4\text{H}_2)^2$ par introduction d'une molécule d'acide et élimination d'une molécule d'eau. Ce corps est le *sulfate vert* de M. Recoura; ce n'est pas un sel, c'est un véritable alcool complexe dans lequel 6 hydroxyles peuvent être remplacés par des radicaux acides, et qui peut donner 3 éthers avec les acides bibasiques. Ce sont les *trois acides chromosulfuriques* de M. Recoura.



acides énergiques saturant 2, 4 ou 6 atomes d'un métal monovalent.

On sait que le sulfate vert se prépare très facilement en déshydratant le sulfate violet solide, jusqu'à ce qu'il n'ait plus que $8\text{H}_2\text{O}$ d'après M. Recoura, $6\text{H}_2\text{O}$ d'après M. Etard; ma formule exige $5\text{H}_2\text{O}$. Ces apparentes contradictions tiennent à la température à laquelle la déshydratation a été faite. M. Recoura a opéré à 90° , M. Etard à 100° . Je me suis assuré qu'en maintenant le corps à 110° il perdait encore 1 molécule d'eau et ne perdrait plus rien jusqu'au dessus de 150° . Un sulfate très pur qui renfermait 42,48 0/0 d'eau, par conséquent exactement $16\text{H}_2\text{O}$ (théorie 42.30) a perdu à 110° , 29,21 0/0, ce qui correspond bien à $11\text{H}_2\text{O}$ (théorie 29.06).

Quant aux acides chromosulfuriques, les formules que je viens de donner indiquent qu'ils doivent tous renfermer $5\text{H}_2\text{O}$. C'est en effet ce que M. Recoura a constaté. Les sels ont au contraire respectivement 4,3 et $2\text{H}_2\text{O}$. Pour le sel potassique du premier acide, celui qu'on obtient en déshydratant l'alun de chrome solide, M. Recoura a trouvé $4\text{H}_2\text{O}$; j'ai trouvé de mon côté, pour le chromodisulfate potassique 6,60 0/0 et pour le chromotrisulfate

3,92 0/0, par conséquent des chiffres très voisins de la théorie (6,79 et 3,79).

Ici encore mon interprétation concorde en tous points avec les faits observés.

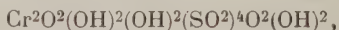
Remarquons ici ce fait intéressant qu'il existe trois types de composés essentiellement différents par leur nature et leurs propriétés, dans lesquels le rapport entre le sesquioxyde, l'acide et le métal alcalin est le même. C'est d'abord l'oxalate bleu $\text{Cr}^2(\text{C}^2\text{O}^3)^6(\text{OH})^6$, c'est ensuite le chromotrisulfate vert incristallisable $\text{Cr}^2\text{O}(\text{OH})^4(\text{SO}^2)^6\text{O}^3(\text{OK})^6$, c'est enfin le corps cristallisé vert clair, presque incolore de M. Wernicke et de M. Etard $\text{Cr}^2\text{O}^3(\text{SO}^3)^3(\text{SO}^4\text{K}^2)^3$. Malgré cette apparente analogie et malgré l'absence d'eau dans deux d'entre eux, ces trois corps n'ont rien de commun, car les deux premiers sont des sels de deux acides-éthers dont le radical n'est pas le même, et le dernier est un sel double ou plutôt une combinaison entre deux anhydrides.

Il me reste maintenant à examiner le composé si curieux décrit par M. Recoura sous le nom d'acide *sulfochromique*, et qui est d'une toute autre nature. Et d'abord quelle est au juste la formule de ce corps singulier, acide bivalent énergique et type de colloïde, donnant une solution opalescente, précipitable par tous les acides minéraux, et formant avec la plupart des métaux des sels insolubles? M. Recoura lui attribue la formule $\text{Cr}^2\text{O}^2(\text{OH})^2(\text{SO}^3)^4$ et le considère comme un chromite complexe. Il cite à l'appui de cette façon de voir un argument qui paraît tout à fait décisif. Lorsqu'on traite à l'ébullition le sel de cuivre par 8NaOH on a non pas un mélange d'oxyde de chrome et d'oxyde noir de cuivre, mais un composé parfaitement homogène vert foncé qui est le chromite de cuivre. Il n'est pas difficile de montrer pourtant que cet argument n'a ici aucune valeur. En effet si à une solution renfermant 1 molécule de sulfate vert de chrome et une molécule de sulfate de cuivre, on ajoute à chaud la quantité de soude nécessaire pour saturer tout l'acide sulfurique, on obtient un précipité vert foncé qui est également un chromite de cuivre. L'hydroxyde précipité d'un sel vert fonctionne donc comme un acide et s'empare de la base mise en liberté; la formation du chromite n'est par conséquent nullement caractéristique de l'acide sulfochromique comme l'avait cru M. Recoura. Mais il est un autre fait plus net encore qui nous empêche d'accepter sa formule. D'après cette formule, l'acide sulfochromique devrait contenir 1 molécule d'eau de constitution, or *il en renferme trois*. Séché à 150° il m'a donné :

Cr^2O^3 , 29.00; SO^3 , 60.61; H^2O (p. diff.), 10.39. La théorie exige 29.00, 60.75 et 10.25. La formule est donc



dans la façon d'écrire de M. Recoura où



dans l'écriture que j'ai adoptée pour les autres composés verts du chrome. On voit ainsi que ce corps n'est nullement un isomère de l'acide chromosulfurique $\text{Cr}^2\text{O}(\text{OH})^2(\text{OH})^2(\text{SO}^2)^4\text{O}(\text{OH})^4(\text{OH})^2$ comme M. Recoura l'a admis (1), mais qu'il en dérive directement par élimination de $2\text{H}^2\text{O}$.

L'acide sulfochromique possède d'après M. Recoura une propriété fort singulière et qui, du point de vue où je me suis placé, semble tout à fait inexplicable; il peut se combiner à 1, 2, 3, 4, et même 5 molécules d'acide sulfurique sans changer d'aspect et sans perdre aucun de ses caractères. Ni la formule de M. Recoura, ni ma formule ne peuvent admettre l'introduction de nouvelles molécules d'acide. Il est vrai que cet acide sulfurique supplémentaire est facilement éliminé à 150° , il est vrai aussi que la solution traitée par un sel métallique quelconque précipite toujours le même composé insoluble dans lequel le rapport $\text{Cr}^2\text{O}^3:\text{SO}^3$ est toujours 1:4. On peut donc se demander si l'acide sulfurique introduit en plus des 4 molécules nécessaires au composé, n'y est pas à l'état de simple mélange; M. Recoura s'est posé la question, mais l'a laissée indécise. Il est très important et très facile de la résoudre. M. Recoura prépare ses acides sulfochromiques en traitant 1 molécule de sulfate de chrome par 4, 5 ou 6 molécules de SO^4H^2 et maintenant le tout à $115\text{--}120^\circ$ pendant 1 ou 2 jours; il est clair qu'on retrouve ainsi tout l'acide sulfurique qu'on a mis, les corps ne pouvant être soumis à aucune purification.

Pour avoir le corps à l'état de pureté il faut profiter de son insolubilité dans les acides minéraux dilués. Sa préparation est d'ailleurs fort simple. On ajoute à une solution de 1 molécule de sulfate vert ou violet de chrome 3 molécules de SO^4H^2 ou bien 6 molécules du même acide à une solution de 2 molécules d'acide chromique préalablement réduit par l'acide oxalique (il faut éviter l'emploi de l'alcool qui au contact de l'acide sulfurique à haute température donne des matières charbonneuses dont il est impossible de se débarrasser). On évapore au bain-marie et l'on main-

: (1) *Loc. cit.*, p. 523.

tient la masse pendant 1 ou 2 jours à 150°. On a ainsi un corps plus ou moins verdâtre qu'on dissout dans l'eau et qu'on précipite en ajoutant 10 cc. de ClH pour 100 cc. de la solution. On lave une ou deux fois par décantation, on jette sur un filtre et l'on sèche sur une plaque poreuse, puis à 150°. Ainsi préparé le corps est toujours identique à lui-même et renferme pour 1 molécule de Cr_2O_3 , 4SO_3 et $3\text{H}_2\text{O}$. Il n'y a donc qu'un seul acide sulfochromique comme la formule le faisait prévoir.

N° 111. — Constantes cristallographiques des dérivés bromés du benzylidène-camphre et du benzyl-camphre ;
par M. J. MINGUIN.

En faisant réagir dans certaines conditions le brome sur le benzylidène-camphre et le benzyl-camphre, M. Haller et moi (1), avons obtenu une série de dérivés que j'ai étudiés au point de vue cristallographique.

Benzylidène-camphre monobromé $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{OBr}$. — Ce corps est obtenu en traitant le benzylidène-camphre en solution dans le sulfure de carbone par une molécule de brome, ou mieux en traitant directement le benzal-camphre solide par la même quantité de brome.

Il cristallise en prismes orthorhombiques de $118^\circ 30'$. Les faces observées habituellement sont : $mb_{1/2}e_1mg_1g_3$. En général, toutes les faces sont assez développées, excepté g_1 qui est toujours très petite, m est peu développé et g_3 l'est énormément.

La relation axiale est : $0,59494 - 1 - 0,3994$.

Angle des normales.

Notation de Lévy.	Notation de Miller.	
mm'	$110-1\bar{1}0$	$61^\circ 30'$
mg_3	$110-120$	$19^\circ 10'$
$mb_{1/2}$	$110-111$	52°
$b_{1/2}e_1$	$111-011$	$31^\circ 50'$
g_1g_3	$010-120$	$40^\circ 20'$

Benzyl-camphre monobromé C^8H^{14} $\begin{matrix} \text{CH-CHBr-C}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{CO} \end{matrix}$. — Ce corps s'obtient quand on traite du benzyl-camphre en solution dans le sulfure de carbone par une molécule de brome. Il cris-

(1) *Comptes rendus*, t. 130, p. 1361; t. 133, p. 79.

tallise dans le système orthorhombique. L'angle du prisme est de $93^{\circ}10'$. Les faces observées sont : $mh_3 g_1 e_1 e_2$.

La relation axiale $0,9462 - 1 - 0,8846$

Angle des normales.

Notation de Lévy.	Notation de Miller.	
mm'	$110-1\bar{1}0$	$86^{\circ}50'$
$e_1 g_1$	$011-010$	$48^{\circ}30'$
$e_2 g_1$	$012-011$	$86^{\circ}50'$
mg_1	$110-011$	$43^{\circ}20'$
mh_3	$110-210$	$68^{\circ}50'$

Benzylidène-camphre bromé dans le noyau benzénique fondant
à 105° , $C^8H^{14} \begin{array}{l} \diagup C=CH.C^6H^4Br \\ | \\ CO \end{array}$ (position ortho). — Quand on traite

le benzyl-camphre par un excès de brome on obtient le composé
 $C^8H^{14} \begin{array}{l} \diagup CBr-CH^2.C^6H^4Br \\ | \\ CO \end{array}$ qui, traité par la potasse, abandonne HBr

pour donner le composé $C^8H^{14} \begin{array}{l} \diagup C=CH-C^6H^4Br \\ | \\ CO \end{array}$. Ce corps se
présente sous la forme de prismes monocliniques de $92^{\circ}30'$. L'inclinaison est de $11^{\circ}28'$, ce qui revient à dire que β , angle de la clinodiagonale et de l'axe vertical, est de $101^{\circ}28'$. Les faces observées sont : $pmg_1 g_3 h_1 e_1 a_{1/2}$.

La relation axiale est : $0,97679 - 1 - 0,5585$.

Angle des normales.

Notation de Lévy.	Notation de Miller.	
mm'	$110-1\bar{1}0$	$87^{\circ}30'$
mp	$110-001$	$81^{\circ}43'$
mg_3	$110-120$	$18^{\circ}30'$
$ma_{1/2}$	$110-201$	62°
mh_1	$110-100$	$43^{\circ}45'$
pe_1	$001-011$	$28^{\circ}30'$
$e_1 g_1$	$011-010$	$61^{\circ}15'$
$a_{1/2} e_1$	$201-011$	$57^{\circ}45'$

Benzylidène-camphre bromé dans le noyau benzénique fondant
à 130° , $C^8H^{14} \begin{array}{l} \diagup C=CH-C^6H^4Br \\ | \\ CO \end{array}$ (position para). — Se forme en
même temps que le précédent et s'en sépare par cristallisations répétées. Se présente sous forme de prismes orthorhombiques de $102^{\circ}12'$. Les faces observées sont : $pmb_1 e_1 a_2$.

La relation axiale est : 0,8068 — 1 — 1,455.

Angle des normales.

Notation de Lévy.	Notation de Miller.	
mm'	110- $\bar{1}\bar{1}0$	77° 48'
pb_1	001-112	48° 25'
$e_1 m$	011-110	58° 50'
$e_1 p$	011-001	55° 30'
$a_2 p$	102-001	41° 58'

Nous allons encore faire les mêmes remarques que précédemment. Dans le benzyldène-camphre monobromé et dans le benzyldène-camphre bromé dans le noyau benzénique en ortho, on constate encore dans la zone mm' un angle voisin de 160°.

Sur aucun de ces composés nous n'avons remarqué de facettes hémiedriques et cependant, comme nous le montrerons plus tard, leur structure interne est nettement dissymétrique.

N° 112. — Détermination cristallographique du méthylcamphocarbonate de méthyle et méthylcamphocarbonate d'éthyle, de l'éther méthylique du mononitrile camphorique et de son isomère la méthylcamphorimide ; par M. J. MINGUIN.

Méthylcamphocarbonate de méthyle $C^8H^{14} \begin{matrix} & CH^3 \\ & \diagup \\ C & \\ & \diagdown \\ & CO \end{matrix} \begin{matrix} CO^2CH^3. \end{matrix}$ — J'ai

obtenu ce corps (1) en faisant réagir dans certaines conditions l'iodure de méthyle sur l'éther camphocarbonique en présence du méthylate de sodium. Ce corps est constitué par des prismes volumineux appartenant au système monoclinique. L'angle du prisme est de 114° 30'. L'inclinaison est de 25°, c'est-à-dire $\beta = 115^\circ$. La forme habituelle est $pmb_{1/2} g_1 h_1$, parfois $pmb_{1/2} g_1 h_1 a_1$. Les faces les plus développées sont les plans m ; $b_{1/2}$ est aussi développé que p . Les facettes h_1 et g_1 existent peu souvent.

La relation axiale est 0,70686 — 1 — 0,6142.

Angle des normales.

Notation de Lévy.	Notation de Miller.	
ph_1	001-100	65° 30'
pm_1	001-110	68° 30'
$pb_{1/2}$	001- $\bar{1}\bar{1}1$	56° 30'
mh_1	110-100	33° 15'
$mb_{1/2}$	110- $\bar{1}\bar{1}1$	56° 45'
$g_1 b_{1/2}$	010- $\bar{1}\bar{1}1$	61° 7'
pa_1	001- $\bar{1}01$	51°
$a_1 b_{1/2}$	$\bar{1}01$ - $\bar{1}\bar{1}1$	28° 53'

(1) *Comptes rendus*, t. 112, p. 1369.

Méthylcamphocarbonate d'éthyle $C^8H^{14} \begin{matrix} < C < CH^3 \\ & & CO^2C^2H^5. \\ & & CO \end{matrix}$ — Ce

composé s'obtient comme le précédent. Sa solution étherée, évaporée lentement, abandonne de gros cristaux appartenant au système orthorhombique. Prisme de $97^\circ 10'$. Les faces observées habituellement sont $m h_1 a_1 b_{1/2}$. Les faces m et h_1 sont bien développées ainsi que la pyramide $b_{1/2}$.

La relation axiale est $0,88213 - 1 - 0,60063$.

Angle des normales.

Notation de Lévy.	Notation de Miller.	
mm'	$110-1\bar{1}0$	$82^\circ 50'$
mh_1	$110-100$	$41^\circ 25'$
$a_1 h_1$	$101-100$	$55^\circ 45'$
$a_1 a_1$	$101-\bar{1}01$	$68^\circ 30'$
$mb_{1/2}$	$110-111$	$48^\circ 15'$
$a_1 b_{1/2}$	$101-111$	$25^\circ 58'$
ma_1	$110-101$	$65^\circ 2'$

Ici encore nous n'avons pas remarqué de facettes hémiedriques.

Propriétés cristallographiques de l'éther méthylique du mononitrile camphorique et de son isomère la méthylcamphorimide. — Ces deux isomères (1) diffèrent nettement comme forme cristalline.

L'éther méthylique du mononitrile camphorique provenant de la réaction $C^8H^{14} \begin{matrix} < CAz \\ & & CO^2Ag \end{matrix} + CH^3I = AgI + C^8H^{14} \begin{matrix} < CAz \\ & & CO^2CH^3 \end{matrix}$ crist. en prismes orthorhombiques de 115° . Les faces observées habituellement sont $mh_1 a_1 e_{1/2} f_3$. En général toutes les faces sont bien développées et les cristaux sont allongés dans le sens de la zone m .

La relation axiale est $0,63707 - 1 - 0,33636$.

Angle des normales.

Notation de Lévy.	Notation de Miller.	
mm'	$110-1\bar{1}0$	65°
$a_1 h_1$	$101-100$	$62^\circ 10'$
$a_1 a_1$	$101-\bar{1}01$	$55^\circ 50'$
$e_{1/2} e_{1/2}$	$021-021$	68°
ma_1	$410-101$	66°

Méthylcamphorimide. — Ce composé se présente sous la forme

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 17, p. 582.

de petits cristaux sur lesquels les mesures d'angles sont difficiles à effectuer.

Ce sont des prismes à six pans. Les angles de la zone la plus développée sont les suivants :

108°25'; 124°30'; 127°; 108°30'; 124°30'; 127°.

On observe beaucoup de formes dérivées et les quelques mesures qu'on a pu faire semblent montrer que ces cristaux appartiennent au système anorthique. Somme toute, cette méthylcamphorimide se distingue par ses caractères cristallographiques de l'éther méthylique du mononitrile camphorique.

N° 113. — Contribution à l'étude des bornéols et de leurs éthers. Leur étude cristallographique. Etude cristallographique des bornylates de chloral et de bromal; par M. J. MINGUIN.

On sait d'après les travaux de M. de Montgolfier (1) et de M. Haller (2) qu'il existe quatre bornéols répondant à la formule brute $C^{10}H^{18}O$. Nous les représenterons en adoptant les notations suivantes, proposées par M. Haller :

Bornéol de Dryobalanops ou bornéol droit artificiel qui lui est identique $+\alpha$;

Bornéol gauche de N'ghaï, de garance, de valériane $\bar{\alpha}$;

Isobornéol droit β ;

Isobornéol gauche $\bar{\beta}$.

$+\alpha$ et $\bar{\alpha}$ sont deux inverses optiques. β et $\bar{\beta}$ sont deux autres inverses optiques. Ces quatre bornéols sont regardés par certains chimistes comme des stéréoisomères; d'autres donnent aux isocamphols une constitution chimique différente.

Dans tous les cas, cette isomérisie des camphols se poursuit dans leurs dérivés et en particulier dans les succinates et les phthalates.

Comme ces éthers cristallisent facilement, nous avons pensé qu'il serait intéressant de comparer entre elles leurs propriétés cristallographiques.

Avant de faire connaître le résultat de ces recherches, nous allons quelque peu insister sur la préparation de la matière pré-

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 14, p. 59.

(2) *Ibid.*, 6^e série, t. 27, p. 392.

mière, c'est-à-dire sur la façon d'obtenir en grand ces différents bornéols ou plutôt le bornéol droit α^+ et le bornéol instable β^- .

Bornéol droit artificiel α^+ . — M. de Montgolfier et M. Haller ont nettement montré que le bornéol obtenu par hydrogénation du camphre, que ce soit au moyen de la méthode de Baubigny ou de n'importe quelle autre méthode, est un mélange de camphol droit α^+ et d'isocamphol gauche β^- .

Pour isoler le camphol droit α^+ , de pouvoir rotatoire $+37^\circ$, de Montgolfier (1) transforme le mélange de camphols $\alpha^+ \beta^-$ en acétate, refroidit cet acétate et essore la partie qui se solidifie. Cette masse solide cristallise dans l'éther de pétrole en beaux cristaux d'acétate de bornyle droit qui, saponifié, donne du bornéol de pouvoir rotatoire $+37^\circ$. De cette façon, on obtient peu de camphol α^+ relativement à la quantité qui se trouve dans le mélange dont on est parti. Cela résulte de ce que l'acétate droit reste dissous dans l'acétate d'isocamphol qui, à cette température, est encore liquide.

Pour retirer la majeure partie du bornéol α^+ , nous nous sommes appuyé sur ce que la vitesse d'oxydation des isocamphols par l'acide chromique est plus rapide que celle des camphols.

Nous avons mis en évidence cette différence dans la vitesse d'oxydation de la façon suivante. Nous avons introduit dans un ballon un mélange de bornéols $\alpha^+ \beta^-$ de pouvoir rotatoire sensiblement nul, puis de l'acide acétique. Après une ébullition de quelques heures pour former les acétates correspondants et tout en maintenant le ballon à la température de 100° nous projetons de l'acide chromique par petites portions. Il se dégage de l'anhydride carbonique. On peut calculer approximativement la quantité d'acide chromique qu'on doit ajouter. On précipite par l'eau, on reprend par l'éther, on distille et on applique la méthode de Montgolfier.

Le tout se prend en masse cristalline qu'on essore et qu'on fait cristalliser dans l'éther de pétrole. Les cristaux obtenus, saponifiés, nous ont donné du bornéol droit de pouvoir rotatoire $+37^\circ$.

Nous avons mis aussi en évidence cette différence dans la vitesse d'oxydation des camphols en partant d'un mélange de

(1) *Thèse de la Faculté des sciences. Paris, 1878.*

succinates de bornéols $\alpha^+ \beta^-$ que nous avons soumis au traitement ci-dessus. Ce mélange, de faible pouvoir rotatoire, nous a fourni un succinate de bornyle qui, saponifié, a donné naissance à du bornéol $+36^\circ$.

Donc, pour nous procurer du bornéol droit α^+ nous avons formé les acétates de bornéols $\alpha^+ \beta^-$ obtenus par réduction du camphre, nous les avons mis en solution acétique et nous avons fait agir l'acide chromique. Une partie de l'acétate d'isocamphol se trouve détruite; on lave au carbonate de sodium et à l'eau, on reprend par l'éther, on distille et on soumet au refroidissement. On essore la partie qui se prend en masse, on fait cristalliser dans l'éther de pétrole et on saponifie. La partie qui ne s'est pas solidifiée est de nouveau soumise à une oxydation suivie d'un refroidissement. Ces deux méthodes combinées nous ont permis d'obtenir à peu près tout le bornéol droit renfermé dans un mélange $\alpha^+ \beta^-$.

L'isocamphol dont nous nous sommes servi a été préparé en partant d'un mélange de bornéols $\alpha^+ \beta^-$. Nous formons le dérivé sodé de ce mélange en faisant réagir le sodium sur les bornéols en solution dans le xylène. Nous faisons passer un courant de CO_2 pour former les bornéocarbonates correspondants, d'après la méthode de Baubigny, et nous fractionnons les dépôts qui se forment dans la solution aqueuse de ces bornéocarbonates. Après 60 heures nous avons obtenu de l'isobornéol de pouvoir rotatoire $-33^\circ,9'$. Le rendement est bien supérieur à celui qu'on obtient en partant du camphre.

A propos des isocamphols nous ferons une remarque sur l'instabilité qu'on leur attribue. On sait que quand on éthérifie un mélange de bornéols $\alpha^+ \beta^-$ où le premier domine, de pouvoir rotatoire A, et qu'on saponifie ensuite l'éther obtenu, on tombe sur un mélange de bornéols de pouvoir rotatoire droit $A_1 > A$. M. de Mongolfier admettait qu'il y avait rétrogradation, c'est-à-dire transformation d'une partie de l'isocamphol en camphol. Il n'en est rien; dans ces conditions, l'isocamphol ne change pas; ce qui fait croire à une rétrogradation, provient d'une différence dans la vitesse et la puissance d'éthérification, car si l'on part d'un isobornéol de pouvoir rotatoire voisin de -34° , c'est-à-dire renfermant peu de bornéol droit, que l'on éthérifie et que l'on saponifie ensuite l'éther obtenu, on retombe sur le même pouvoir rotatoire -34° . Cette expérience est tout à fait concluante, car, étant donné

que la presque totalité du bornéol est formée d'isocamphol, nous aurions dû constater un maximum de rétrogradation et le pouvoir rotatoire du bornéol régénéré aurait dû être plus petit que 34° .

Quant au bornéol gauche α que nous avons employé, c'était du bornéol de N'ghaï.

Les succinates de bornyle dont nous allons donner les propriétés cristallographiques ont été préparés avec les bornéols dont nous venons de parler et en suivant le processus indiqué par M. Haller (1).

Succinate de bornyle de Dryobalanops ou succinate de bornyle droit artificiel $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{-CO}^2\text{C}^{10}\text{H}^{17} \\ \text{CH}^2\text{-CO}^2\text{C}^{10}\text{H}^{17} \end{array}$. — Ce corps cristallise dans l'éther

de pétrole en tables hexagonales modifiées par les faces du rhomboèdre. L'angle formé par la face du rhomboèdre avec la base du prisme est de $108^\circ, 30'$ et par conséquent de $161^\circ, 30'$ avec la face verticale. Cristallisé au sein de l'alcool méthylique, cet éther fournit des prismes orthorhombiques de 95° . Les faces observées sont $m_1h_1e_1\varphi$; φ représentant la face $b_1b_{1,3}g_{1/2}$. L'examen de ces cristaux en lumière polarisée convergente montre aussi très nettement les figures d'interférence des cristaux biaxes. La relation axiale est $0,91633 - 1 - 0,77067$. Ces cristaux sont très allongés et la chaleur de la main les divise en une grande quantité de petits prismes orthorhombiques, ce qui montre un clivage facile parallèlement à p .

Angle des normales.

Notation de Lévy.	Notation de Miller.	
mm'	$110-\bar{1}10$	85°
φh_1	$122-100$	$71^\circ 50'$
φe_1	$122-011$	$18^\circ 35'$
me_1	$110-011$	65°
e_1e_1	$011-\bar{0}11$	$75^\circ 15'$

Succinate de bornyle gauche α . — Ce corps est absolument identique à son isomère droit au point de vue cristallographique. Cristallisé dans l'alcool méthylique il a la forme de prismes orthorhombiques; cristallisé dans l'éther de pétrole, il a la forme de prismes hexagonaux. Ces deux succinates sont donc dimorphes.

Dans les prismes, la zone φhe , est remarquable à cause des angles $108^\circ, 10'$ et $161^\circ, 30'$. Nous avons vu en effet que cette zone

(1) *Comptes rendus*, t. 108, p. 410.

qu'on retrouve, presque identiquement d'ailleurs dans la forme hexagonale $108^{\circ}, 30' - 161^{\circ}, 30'$, existe aussi à peu de choses près dans les combinaisons des aldéhydes aromatiques avec le camphre, dans les alcoylcamphres et dans le camphre lui-même.

Succinates de bornyle préparés avec un mélange de bornéols

$\alpha^+ \beta^-$. — Le succinate de bornyle obtenu en faisant agir l'acide succinique à 140° sur le mélange de bornéols $\alpha^+ \beta^-$, est lui-même un mélange de succinate droit α^+ et de succinate gauche β^- .

Soit qu'on fasse cristalliser ce mélange dans l'alcool méthylique, soit qu'on le fasse cristalliser dans l'éther de pétrole, quel que soit le mode de cristallisation employé, on obtient toujours des tables hexagonales avec les mêmes modifications que dans les succinates α^+ ou α^- . Jamais il ne se forme de prismes orthorhombiques. Nous concluons de là que les succinates d'isocamphols sont isomorphes avec les succinates de camphols, mais qu'il n'y a pas d'isodimorphisme. Le succinate d'isocamphol qui est monomorphe entraîne pour ainsi dire les isomères stables à prendre sa forme cristalline.

Succinate de bornyle β^- . — Pour démontrer ce qui précède d'une façon directe, nous avons préparé un succinate en partant d'un isocamphol de pouvoir rotatoire -31° . La formation des cristaux a lieu péniblement; cependant, avec certaines précautions, on obtient des tables hexagonales. On fait alors les deux expériences suivantes :

1° On prend des cristaux de succinate de camphol droit α^+ sous leur forme hexagonale ou rhombique; on leur ajoute du succinate d'isocamphol et l'on dissout ce mélange, soit dans l'alcool méthylique, soit dans l'éther de pétrole;

2° On prépare également un mélange de succinate de camphol gauche α^- pris sous l'une ou l'autre de ses formes et de succinate d'isocamphol, puis on opère également la dissolution, soit dans l'alcool méthylique, soit dans l'éther de pétrole.

En faisant varier autant qu'on le peut les conditions de cristallisation, on tombe toujours sur des tables hexagonales possédant les mêmes modifications et renfermant certainement du succinate d'isocamphol, puisque le point de fusion s'est abaissé et que le pouvoir rotatoire n'est plus celui des succinates de bornyle stables. Nous avons ainsi recueilli, par cristallisations successives des

tables hexagonales extrêmement nettes, dont voici les points de fusion et les pouvoirs rotatoires correspondants :

Points de fusion.	Pouvoirs rotatoires.
78	$\alpha_D = +30^\circ$
76	$+22^\circ$
74	$+15^\circ$
72	$+10^\circ$
71	$+8^\circ$
66	-10°

Il faut dire cependant que la cristallisation a des tendances à devenir de plus en plus confuse au fur et à mesure que la quantité d'instable augmente dans le mélange.

Succinate de bornyle racémique. — Nous n'avons pas pu faire de mesures d'angles sur les cristaux racémiques à cause de leur petitesse et de leur opacité. Néanmoins, on voit très bien à la loupe qu'ils diffèrent des deux formes citées plus haut, ce qu'on a toujours constaté d'ailleurs avec les véritables racémiques.

Phtalate acide de bornyle droit α $C^6H^4 \begin{smallmatrix} + \\ \text{CO}_2C^{10}H^{17} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$. — Ce corps cristallise dans le système orthorhombique. L'angle du prisme est de 99° . Relation axiale : $0,85605 - 1 - 2,3407$. Les faces observées sont $mh_1 e_1 b_1$.

Angle des normales.

Notation de Lévy.	Notation de Miller.	
mm'	110-110	99°
mh_1	110-100	$40^\circ 30'$
pe_1	001-011	$66^\circ 52'$
$b_1 m$	112-110	$27^\circ 30'$
pb_1	001-112	$61^\circ 15'$
me_1	110-011	$53^\circ 30'$

Phtalate acide de bornyle gauche α . — Ce composé possède la même forme cristalline que son inverse optique.

Nous croyons cependant nous trouver ici en présence d'hémiédrie plagièdre.

La face b_1 en effet, sur la plupart des cristaux, ne se répète que quatre fois dans des positions telles que le centre de symétrie disparaît, et le phtalate acide de bornyle α est bien l'énantiomorphe du phtalate acide de bornyle α . Cependant nous devons ajouter que nous avons rencontré des cristaux complets. On pourrait presque dire qu'il n'y a qu'une tendance à l'hémiédrie, qui pourrait s'expliquer par ce fait que les cristaux semblent formés par l'accol-

lement suivant h_1 d'un grand nombre d'individus que font naître une sorte d'escalier sur les faces m et e .

Cet arrangement viendrait ainsi corriger le défaut de symétrie.

Nous avons dit précédemment que les succinates des différents bornéols étaient isomères. Il en est de même des phtalates. En soumettant, en effet, à des températures successives un phtalate de bornyle artificiel de pouvoir rotatoire $\alpha_D = +51^\circ,9$, nous avons obtenu des cristaux bien nets de pouvoir rotatoire $\alpha_D = +37^\circ,2$; $\alpha_D = +26^\circ$. Le phthalate de bornyle instable est donc isomorphe du phthalate de bornyle stable.

Campholate de bromal et de chloral. — Les campholates de chloral $\text{CCl}_3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{OC}^{10}\text{H}^{17} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ qui ont été préparés par M. Haller (1) en faisant réagir le chloral anhydre sur le camphol correspondant, jouissent aussi de la propriété de cristalliser isomorphiquement.

Les campholates de bromal $\text{CBr}_3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{OC}^{10}\text{H}^{17} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ que j'ai préparés (2) d'après la méthode de M. Haller sont également isomorphes.

MM. Cazeneuve et Morel (3) ont montré que les camphres mono-substitués et bisubstitués, en particulier les dérivés chlorés et bromés sont isomorphes.

L'étude cristallographique des campholates de bromal et de chloral entreprise dans ce sens, nous a montré qu'il n'en était pas de même pour ces deux composés.

A ce propos nous allons donner les constantes cristallographiques des campholates de bromal α^+ et α^- .

Ce sont des cristaux appartenant au système monoclinique. L'angle du prisme est de $81^\circ 24'$; $\beta = 96^\circ 15'$. Relation axiale : $1,1697 - 1 - 1,0600$. Les faces observées sont; $mp h_{12} e_1 h_1 g_1$. Ces cristaux sont très déformés par suite du développement de la face p .

Angle des normales.

Notation de Lévy.	Notation de Miller.	
mm'	$110-\bar{1}\bar{1}0$	$98^\circ 36'$
mh_1	$110-100$	$49^\circ 18'$
pe_1	$001-011$	$46^\circ 30'$
ph_1	$001-100$	$83^\circ 45'$
$pb_{1/2}$	$001-111$	$57^\circ 55'$
pm	$001-110$	$84^\circ 26'$

(1) *Dict. de Wurtz*, 2^e supp., p. 832.

(2) *Comptes rendus*, 1893.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 1885, p. 44.

N° 114. — Sur quelques dérivés des thio-crésols;
par M. Ch. RABAUT.

Série du para-thio-crésol. — Le point de départ pour l'obtention de ces dérivés a été le sulfocyanate de paracrésyle $\text{C}^8\text{H}^7\text{AzS}=\text{CH}_{(1)}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{S}_{(4)}\text{CAz}$, préparé en partant de la paratoluidine, par la réaction de Sandmeyer,

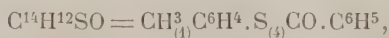
On obtient ainsi un liquide jaune clair, bouillant sans décomposition sensible à $240-245^\circ$, à la pression ordinaire, et, à $155-158^\circ$ sous 4-5 cm. de pression, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, le benzène, le chloroforme, l'acide acétique cristallisable.

Il ne se combine pas comme les nitriles, au chlorure cuivreux (*Bull.* (3), t. 19, p. 787). Le rendement est satisfaisant : 100 gr. de paratoluidine donnent 48 gr. de produit pur.

Traité par une solution alcoolique ou aqueuse de potasse, il donne immédiatement des cristaux blancs fondant à 45° . Le rendement est presque théorique. Ces cristaux sont du disulfure de paracrésyle. A l'analyse j'ai obtenu : théorie pour $(\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4)_2\text{S}_2$, S, 26.01 ; trouvé, 25.76.

Le sulfocyanate de paracrésyle traité par une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium ou par du zinc et de l'acide chlorhydrique, donne du thio-paracrésol. Le rendement est meilleur dans la première méthode. Ces deux réactions indiquent nettement que l'on a affaire à un éther cyanhydrique du thio-paracrésol.

Le thio-paracrésol donne un précipité jaune à froid, devenant rouge à chaud avec une solution d'acétate de plomb. Ce précipité de formule $(\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{S})_2\text{Pb}$, se prête facilement aux transformations : par la distillation sèche, il donne $\text{PbS} + (\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4)_2\text{S}$, traité par du brome en solution acétique on obtient $(\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4)_2\text{S}_2$; avec le chlorure d'acétyle, il fournit l'éther acétique du thio-paracrésol : $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{OS}=\text{CH}_{(1)}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{S}_{(4)}\text{CO.CH}^3$ sous forme d'un liquide incolore, bouillant sans décomposition à $240-243^\circ$ sous une pression de 760 mm. ; le chlorure de benzoyle, dans les mêmes conditions, donne le dérivé benzoylé correspondant :



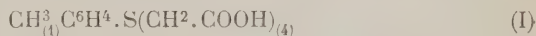
cristaux blancs fondant à 75° .

Un mélange à molécules égales de sulfocyanate de paracrésyle et d'acide monochloracétique, chauffé jusqu'à l'ébullition dégage de

grandes quantités d'acide chlorhydrique, et, donne par refroidissement une masse noire peu soluble dans l'eau. Cette masse, traitée par une solution étendue et bouillante de soude, donne à froid, par addition d'acide chlorhydrique, un précipité cristallin que l'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau. On obtient ainsi des cristaux blancs fondant à 90° ayant pour formule $C^9H^{10}O^2S$. L'analyse m'a fourni : théorie pour $C^9H^{10}O^2S$: C, 59.34 ; H, 5.49 ; S, 17.58 — trouvé : 59.13 et 59.25 ; H, 5.51 et 5.56 ; S, 17.32.

Ce corps, assez soluble dans l'eau bouillante, est très peu soluble à froid, très soluble dans les dissolvants usuels et dans l'acide acétique. Il n'est pas entraînable par la vapeur d'eau. C'est un acide énergique : en solution aqueuse bouillante, il décompose le carbonate de baryum. Son sel d'argent est cristallisé et est très peu soluble à froid. J'ai analysé les sels suivants : $C^9H^9O^2SAg$, théorie Ag, 37.37 ; trouvé ; 37.20 ; — $(C^9H^9O^2S)^2Ba$, théorie Ba, 27.48 ; trouvé ; 27.40 ; $C^9H^{10}O^2S.AzH^3 + 2H^2O$, théorie AzH^3 , 7.27 ; trouvé, 7.20.

Cet acide, oxydé par l'acide chromique en solution acétique, m'a donné un corps blanc très acide, dont le sel de baryum est soluble, et que, par ses réactions et par l'analyse, j'ai pu complètement identifier avec l'acide benzoïque parasulfoné $COOH_{(1)}C^6H^4.SO^3H_{(4)}$. Du mode de formation, et des propriétés du corps étudié, on peut déduire sa formule de constitution ; on peut en effet l'écrire de deux façons :



La disparition de la réaction caractéristique des mercaptans (combinaisons mercurique et plombique) doit faire prévaloir la formule (I), et, cela malgré la grande résistance de ce produit à la saponification : il peut en effet être chauffé longtemps à l'ébullition avec de la soude ou de l'acide chlorhydrique sans être décomposé.

Pour fixer complètement la formule j'ai pu reproduire ce corps en faisant réagir l'acide monochloracétique sur le para thio-crésol en présence d'un excès de soude. Dans ce cas le rendement est quantitatif. Cette nouvelle préparation fait donc indiscutablement du corps étudié, un éther du thio-paracrésol et de l'acide glycolique, celui-ci s'éthérifiant dans sa fonction alcool.

Le produit considéré est donc l'acide méthylphényl-parathioglycolique, ou encore l'acide méthylphényl-parasulfacétique.

Série de l'ortho-thio-crésol. — J'ai refait dans la série ortho les mêmes expériences que dans la série para, et, en particulier, j'ai obtenu, soit par l'action du sulfo-cyanate d'ortho-crésyle sur l'acide monochloracétique, soit par l'action de l'ortho-thio-crésol sur l'acide monochloracétique en présence d'un excès de soude, des cristaux blancs fondant à 106°. C'est l'acide méthyl-phényl-ortho-thio-glycolique ou méthylphénylorthosulfacétique qui jouit des mêmes propriétés générales que son isomère en para. Son sel de baryum est anhydre. J'ai eu à l'analyse : théorie pour $[C^9H^9O^2S]^2Ba$; Ba, 27.48; trouvé, 27.53.

Je continue l'étude de ces corps et de ceux obtenus avec d'autres sulfo-cyanures aromatiques.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Destrem, Faculté des sciences de Toulouse.)

N° 115. — Recherches sur la production d'hydrogène sulfuré dans la fermentation alcoolique; par M. M.-Emm. POZZI-ESCOT.

Lorsqu'on met du soufre ou un sulfate dans un moût en fermentation alcoolique, il se produit, au cours de la fermentation, de l'hydrogène sulfuré. Ce fait est dû à l'intervention d'une diastase réductrice : le Philothion.

Il m'a paru intéressant de rechercher à quel moment de la fermentation se produisait l'hydrogène sulfuré, c'est-à-dire la diffusion des diastases réductrices.

On prend 100 gr. de levûre pressée de brasserie et :

1° Après une série de lavages, la levûre est introduite dans un ballon de 1 litre contenant de l'eau, et 10 0,0 de saccharose; on agite vigoureusement de façon à obtenir une bonne répartition de la levûre dans toute la masse, et on partage le liquide en deux parts égales.

2° Une part de liquide est introduite dans un ballon, et additionnée d'un excès de soufre, en fleur, préalablement trituré avec de l'eau; on agite vigoureusement; on abandonne à 25°; grâce aux opérations précédentes, ce liquide entre rapidement en fermentation; on l'agite de temps à autre, afin de favoriser cette fermentation; puis on y cherche, au fur et à mesure que la fermentation s'avance, l'acide sulfhydrique; on constate ainsi que ce n'est qu'à la fin de celle-ci, alors qu'il reste encore un sixième du sucre total, que le soufre est attaqué de façon notable.

3° La seconde part est introduite dans un diffuseur à papier

parchemin, et on fait baigner le tout dans un cristalliseur plein d'eau. Le cristalliseur doit contenir le moins d'eau possible.

Le but de cette expérience est de rechercher le moment où la levûre laisse diffuser sa diastase réductrice ; pour déceler celle-ci dans l'appareil, on fait usage de l'eau oxygénée, réactif très sensible, et que j'ai déjà fait connaître.

On constate, dans ces conditions, que la sucrase de la levûre se diffuse dès le début de l'expérience, mais que cè n'est qu'à la fin de celle-ci qu'apparaît la diastase réductrice.

4° La conclusion de ces essais, c'est que la levûre ne laisse pas exsuder normalement ses diastases réductrices, mais que celles-ci sont diffusibles dès que le végétal-ferment rencontre, dans le milieu où il évolue, un obstacle à son évolution, des substances plus ou moins paralysantes ; en un mot, que pendant la vie active, vie essentiellement de reproduction, la levure retient, par devers elle, ses éléments réducteurs, mais que ceux-ci entrent en solution, dès que le pouvoir ferment atteint son maximum, dès que la levûre souffre, et cesse de se reproduire librement.

(Travail fait au laboratoire de chimie des laboratoires des recherches scient. et industr. de M. Georges Jacquemin, à Malzéville.)

N° 116. — Sur les produits basiques de l'hydrolyse profonde du muscle; par M. ÉTARD.

Il y a vingt ans la constitution des sucres n'était pas connue, bien que ce ne fussent que des matières ternaires à deux fonctions distinctes. Les sucres ne sont que des agents secondaires de la vie. Solubles, ils mobilisent les aliments réservés sous la forme insoluble, celle d'amidon par exemple. Toujours, ils sont consécutifs au travail des cellules, de leurs noyaux, de leur protoplasma. Tous les tissus primitifs azotés quaternaires et leurs annexes immédiats dits albuminoïdes ou protéiques devraient plus exactement être nommés « protoplasmides ». Leur degré de condensation est variable comme dans le cas des saccharides et c'est faute de le connaître qu'on les suppose protéiformes. L'étude des protoplasmides paraît bien plus complexe que celle de leurs annexes, les sucres. Les sucres par la cristallisation, la dialyse fréquente ou facile à provoquer, enfin par la présence assurée de trois éléments, au lieu de quatre, appartiennent à la chimie organique systématique qui sert d'intermédiaire entre la nature minérale et la nature vivante.

Les quatre éléments des protoplasmides augmentent le nombre

possible des isoméries. En outre, le plus souvent incristallisables, ils sont une pâte moléculaire soumise assurément aux lois de la chimie, mais que la vie condense et pétrit selon ses besoins infinis d'adaptation.

La nature utilise indéfiniment deux ordres de réactions que le chimiste doit s'appliquer à reproduire :

L'un, synthétique, est la *déshydratation*. Cela amène des condensations : la coagulation, la formation des tissus, la sclérose, etc.

L'autre, analytique, est l'*hydratation* ou *hydrolyse*. Il entraîne des dissolutions, des émulsions, des digestions.

La cellule vit dans l'eau, selon Claude Bernard, les nouvelles observations de la science font penser qu'il avait encore plus raison qu'il ne lui était possible de savoir et que tous les actes biologiques sont dominés par des variations intramoléculaires de la quantité d'eau en puissance. A défaut d'une conception nette de ces faits, nos anciens chimistes ont abordé d'instinct et par empirisme expérimental, l'hydrolyse des protoplasmides. Proust, au début du xix^e siècle, isolait l'oxyde caséeux ou leucine, et Braconnot, en 1821, par cette même hydratation sulfurique de protoplasmides découvrait le glycocolle. Les choses restèrent en suspens jusqu'à ce que Schützemberger, vers 1880, reprit la question, en chauffant de l'albumine d'œuf à 200°, sous pression, avec de la baryte. Cette méthode violente ne pouvait aller sans oxydations secondaires, capables de masquer par leur importance les résultats de l'hydrolyse simple.

Aussi, de nos jours, une réaction s'est faite et il semble qu'on ait découvert l'hydrolyse par les acides due en fait à Braconnot.

Par ce procédé rajeuni, Miescher, Drechsel et Kossel ont extrait des bases qu'ils nomment des *protamines* des laitances très abondantes des poissons.

Mais, une laitance résulte de la mise en marche de phénomènes les plus actifs de la vie. Il y a là un acte *protocellulaire* passager et il est permis de croire que toutes les hydrolyses de protoplasmides qui, eux, jouent un rôle relativement statique dans l'organisme ne conduiront pas aux mêmes résultats.

Quoi qu'il en soit, les protamines subissent un second degré d'hydrolyse et se réduisent en bases dites hexoniques : l'histidine l'arginine, la lysine. Ce sont des composés chimiques plus simples et il est possible qu'ils aient laissé dans tous les protoplasmides la trace de leur évolution originelle. Kossel a donné une méthode d'extraction et de séparation de ces bases par les sels d'argent et de mercure puis, la trouvant incomplète, il a proposé un autre

procédé par le sulfate d'argent. Ce dernier moyen est peut-être encore assez imparfait, mais il permet déjà d'obtenir des bases d'hydrolyse des protoplasmides. Ces dernières ont été reconnues même dans les graines de conifères et de légumineuses par Schülze.

Mettant à profit la puissante installation de l'Institut Pasteur, je me suis proposé d'y rechercher les bases hexoniques — qui peuvent aussi bien être pentoniques et heptoniques — afin de savoir si elles existent en quantités notables dans les muscles, et autres tissus permanents de l'organisme qui concourent à notre alimentation.

Dans l'état de nos connaissances très peu avancées, on ne peut, au point de vue chimique, faire grand état des peptones, des albumoses, des globulines, etc., avant de savoir quelles sont les racines permanentes de ces matières mal définies. Les auteurs que j'ai cités plus haut, ainsi que E. Fischer, ont déjà entamé les questions d'hydrolyse dans cet esprit.

PRÉSENCE DE BASES MUSCULAIRES. — Du muscle de veau haché est soustrait à la putréfaction par sa macération dans de l'acide sulfurique à 40 0/0, puis, après en avoir réuni une notable quantité, le mélange est soumis à l'ébullition dans un ballon de verre au réfrigérant ascendant jusqu'à dissolution du tissu. Cela exige 1 ou 2 jours. La liqueur étendue et filtrée est saturée par un lait de chaux à neutralité évidente. Le précipité qui doit être du sulfate de calcium est lavé et les eaux organiques concentrées par distillation. Dans ce cas, il se dépose encore beaucoup de gypse; pour chasser celui qui reste dissous, on a recours à la baryte à froid dont on enlève l'excès par du gaz carbonique. Les eaux ainsi traitées ont l'avantage d'être très pures; elles ne retiennent que de la baryte combinée sous forme de sels d'acides amidés.

Environ 50 0/0 des protoplasmides engagés sont retenus par les précipités calcaires ou barytiques sous forme inconnue. Si bonne que paraisse cette méthode, elle laisse espérer des améliorations. On ne peut d'ailleurs penser mieux faire par hydrolyse chlorhydrique, car celle-ci aboutit à des précipités de plomb ou d'étain qui même sulfurés retiennent beaucoup de matière.

Quoi qu'il en soit, les eaux concentrées laissent déposer de la leucine, de la tyrosine, du glycocolle et de l'acide glutamique dont la séparation difficile mérite une étude spéciale.

L'objet principal de cette communication préliminaire est de dire que les précédentes matières séparées en presque totalité, il

reste 6,7 0/0 à partir du muscle frais engagé en une pâte incristallisable rappelant le bouillon Liebig bien que plus âcre.

Cette matière a été dissoute et précipitée par l'acide phosphotungstique en excès; le précipité qui doit contenir tous les corps diamidés et les bases protoplasmiques est lavé à fond, puis on en extrait les corps basiques par la baryte selon le procédé usité dans le traitement phosphotungstique. Ensuite, par la méthode de Kossel, au sulfate d'argent, on a séparé les bases autant que ce procédé partiel le permet. D'après les indications du mémoire original des bases ont été obtenues : l'une, assimilable au carbonate de lysine, d'après la méthode, figure pour 1,0 0/0 dans les muscles supposés frais, tandis que le mélange qui correspondrait arginine + histidine séparées en même temps est représenté par 0,3 0/0, sauf erreur, je pense que peu de chimistes ont obtenu de ces matières à partir du tissu musculaire et quant à présent je ne les ai pas mises en état d'être analysées. Cela ne tardera pas.

Déjà, il est prouvé que par hydrolyse, la chair alimentaire donne une forte quantité d'alcaloïdes, il n'est pas douteux que les hydrolyses digestives fassent de même, d'autant mieux que si elles sont de nature diastasique, elles sont aussi de nature microbienne.

Selmi a découvert l'action des poisons cadavériques, MM. A. Gautier et A. Etard ont obtenu pour la première fois ces poisons et leurs sels en nature. Par cette étude préliminaire du muscle, on comprend qu'entre les tissus que nous conservons en nous et ceux qui sont digérés à notre profit existe une permanente circulation d'alcaloïdes combinés que les maladies microbiennes peuvent libérer, que l'urémie ou toute érosion interne peuvent diffuser et qui deviennent également libres par la putréfaction vulgaire.

N° 117. — Sur la solubilité du bleu de Prusse dans certaines conditions; par M. Ch. COFFIGNIER.

A la suite d'analyses de verts anglais (mélanges de bleu de Prusse, jaune de chrome et sulfate de baryte) j'ai été amené à constater qu'en attaquant ces verts par un mélange à parties égales d'acide chlorydrique et d'alcool éthylique, le bleu de Prusse entrain en solution sans colorer celle-ci; il ne restait comme résidu que du sulfate de baryte et du chlorure de plomb.

J'ai été conduit, par suite, à chercher la raison de cette action dissolvante, croyant d'abord nécessaire la présence du chlorure de plomb formé par l'attaque du vert.

On sait que le bleu de Prusse se dissout facilement dans les solutions d'acide oxalique, d'acide tungstique, d'oxalate, de tartrate, de molybdate et de tungstate d'ammoniaque.

M. Guignet a constaté également qu'il donnait une dissolution bleue, très foncée, dans une solution alcoolique d'acide ferrocyanhydrique.

En traitant à froid le bleu de Prusse par l'acide chlorhydrique à 22° B, l'acide se colore en vert et une grande partie du bleu reste au fond du vase ; en chauffant, le bleu entre en dissolution, et, s'il y en a peu, la liqueur prend une teinte jaune d'or clair. La solubilité est très faible : à 2 gr. par litre, on constate une solubilité complète ; mais, à 5 gr. par litre, il se fait, au bout de très peu de temps, un dépôt blanc cristallin, d'acide ferrocyanhydrique, ainsi que j'ai pu le constater à l'analyse, acide provenant de l'attaque de l'acide chlorhydrique qui scinde le bleu de Prusse en perchlorure de fer et acide ferrocyanhydrique ; à 10 gr. par litre, la solubilité n'est même pas complète à chaud. Le dépôt est bleuâtre et considérable.

La présence des alcools de la série grasse facilite singulièrement l'action dissolvante de l'acide chlorhydrique. Voici les résultats auxquels je suis arrivé avec les principaux alcools, en employant à chaud, comme liquides dissolvants, des mélanges à volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'alcools.

Alcool éthylique. — A 5 gr. par litre on obtient une solution colorée faiblement en jaune, donnant un précipité abondant et floconneux de bleu de Prusse quand on ajoute quelques gouttes d'eau. En conservant cette solution dans un flacon bien bouché, on constate qu'elle commence à laisser déposer du bleu au bout de 2 jours. Le dépôt va constamment en augmentant et, après quelques semaines, le liquide surnageant ne contient plus de bleu, puisque, même en présence d'un grand excès d'eau, il n'y a ni précipitation, ni coloration bleue.

Une petite quantité de chlorure de plomb permet d'obtenir des solutions plus concentrées et se conservant beaucoup plus longtemps.

I. Alcool éthylique.....	50 ^{cc}
Acide chlorhydrique.....	50
Bleu de Prusse.....	1 ^{gr}
Céruse.....	0,4
II. Alcool éthylique.....	50 ^{cc}
Acide chlorhydrique.....	50
Bleu de Prusse.....	1 ^{gr} ,5
Céruse.....	0,4

La première solution reste limpide pendant 8 à 10 jours ; au bout de ce laps de temps, elle commence à laisser déposer du bleu ; mais après plusieurs semaines, il y a encore du bleu en solution dans la liqueur surnageante. La seconde solution donne un dépôt de bleu dès le lendemain ; mais la liqueur qui surnage se comporte comme celle de la solution n° 1.

Alcool propylique. — La dissolution se fait bien à 5, 10 et 20 gr. par litre. La solution à 5 gr. est d'un jaune pâle, celle à 10 gr. légèrement plus foncée, et celle à 20 gr. beaucoup plus foncée, couleur rhum. Toutes ces solutions ont été conservées plusieurs semaines sans qu'il se produise le plus petit dépôt. Elles donnent, comme les solutions précédentes et suivantes, un précipité abondant de bleu de Prusse, quand on ajoute une petite quantité d'eau.

Alcool isobutylique. — La dissolution est un peu plus longue à obtenir et se fait même difficilement à 20 gr. par litre. Les solutions à 5, 10 et 20 gr. par litre présentent peu de différence comme intensités de coloration, elles sont toutes trois rougeâtres.

Alcool amylique. — La dissolution se fait très facilement et très rapidement. Les solutions sont assez claires quand elles viennent d'être préparées ; mais avec le temps, elles foncent et passent au brun. La présence de 20 gr. de bleu par litre détermine une séparation du liquide en deux couches bien distinctes, une couche supérieure couleur rhum, et une couche inférieure jaune vert clair. C'est dans la couche supérieure que se trouve la plus grande partie du bleu, car en versant un même nombre de gouttes des deux couches dans un même volume d'eau on constate un précipité plus abondant avec la couche supérieure.

En portant la quantité de bleu à 40 gr. par litre, on obtient, mais difficilement, un liquide brun foncé, d'aspect oléagineux qui se sépare rapidement en deux couches, comme dans le cas précédent, mais avec une proportion bien plus grande pour la couche inférieure. Quant à la couche supérieure, elle est rougeâtre, plus foncée.

En résumé, les mélanges à volumes égaux d'acide chlorhydrique avec les principaux alcools de la série grasse, permettent de dissoudre des quantités assez sérieuses de bleu de Prusse. L'alcool éthylique fournit une solution qui ne tarde pas à laisser déposer le bleu. Les autres alcools, au contraire, donnent des solutions qui ont pu être conservées plusieurs semaines sans altération.

La caractéristique de toutes ces solutions est la facilité avec laquelle on précipite le bleu par addition d'une faible quantité d'eau.

Ceci permet de laisser supposer une solubilité bien plus grande en opérant avec des alcools saturés d'acide chlorhydrique gazeux et sec.

N° 118. — De l'ordre dans lequel il conviendrait d'effectuer les manipulations les plus usuelles qui constituent l'analyse des urines en vue du diagnostic; par M. Henri TAFPE.

Ces différentes opérations peuvent se grouper ordinairement ainsi :

- 1° Caractérisation et évaluation des éléments ou des composés définis dont la présence est réputée normale;
- 2° Recherche et évaluation des composés anormaux;
- 3° Interprétation des résultats.

Le nombre des composés ou des éléments réputés anormaux que toutes les urines renferment augmentant avec la précision des méthodes de recherche on peut poser en principe que l'urine normale contient tous les corps qu'on a rencontré dans ce liquide, soit à l'état de santé, soit à l'état de trouble maladif. La recherche de ses constituants se confond donc sensiblement avec leur dosage, à moins que la dite recherche ne s'exécute par les procédés grossiers qui constituent l'essai, non l'analyse, deux choses que le grand public ne sait pas différencier à son grand dommage.

L'analyse chimique, laquelle ne saurait guère être véritablement complète pour un liquide aussi complexe, se ramène par suite à un certain nombre de dosages dont il convient d'apprécier l'opportunité *relative dans la généralité des cas*, comme aussi dans certaines circonstances mieux déterminées, en s'aidant pour cela non seulement de l'appréciation de l'urgence ou de la fréquence de leur indication, mais aussi d'autres considérations plus réellement chimiques : *durée* et *facilité* de dosage dans un laboratoire ordinaire, *précision* dont il est susceptible, signification plus ou moins grande attachée à des variations de quantité, influence du régime et des autres facteurs particuliers au sujet émetteur.

Une sélection ou plus exactement un ordonnement rapide s'impose donc au début de toute analyse envisagée autrement que comme une vulgaire opération commerciale, aussi bien lorsque le chimiste analyste est livré à lui-même faute d'indications auxquelles il peut difficilement *à priori* suppléer, que s'il a charge plus facile de résoudre un simple doute du médecin ou de surveiller la marche d'une affection déterminée. Dans cette dernière alternative, la limitation raisonnée du travail chimique aux seules

données véritablement utiles, en provoquant un plus grand nombre d'analyses, sera toute à l'avantage et du sujet immédiatement intéressé et de l'ensemble des connaissances sémiologiques.

La coordination incessante des matériaux considérables que chaque jour apporte en sémiologie urinaire nous a paru un but vers lequel devaient se tourner une plus grande part des efforts de tous ceux qui font profession d'examiner *scrupuleusement* le liquide fluide que l'urèthre déverse au dehors; pour cela, la collaboration étroite et soutenue du médecin et du chimiste n'est pas de trop, car si l'analyste est rarement doublé d'un médecin, la plupart des cliniciens, sans pour cela se cantonner exclusivement dans la clinique, sont forcément amenés à délaisser le laboratoire chimique.

Nous proposons donc d'attacher à chacun des constituants de l'urine une série de valeurs qui soient fonction tant de la fréquence de l'utilité de son évaluation que de l'importance de cette évaluation, de la rigueur nécessaire ainsi que de l'exactitude dont est susceptible chaque dosage, de la lenteur et autres difficultés qui en éloignent ou raréfient l'exécution (ces dernières difficultés se traduisant dans la généralité des cas par une augmentation de dépenses, laquelle se répercute fatalement sur la face scientifique de la question).

Il suffit ensuite de dresser un tableau méthodique de ces valeurs, et de leur produit pour chaque corps considéré, pour saisir d'un coup d'œil l'ordre dans lequel doit être analysée l'urine pour chaque cas déterminé. Nous ne verrons plus alors le chimiste (!), livré à ses seules inspirations, recourir tout d'abord à sa liqueur de Fehling pour rechercher les sucres réducteurs, réaction bien significative, mais très délicate à bien conduire (à telle enseigne que les travaux de tel savant autorisé sont peu de mois après sapés par ceux de tel autre non moins accrédité) et en tout cas assez rarement nécessaire, ou bien caractériser l'acide urique du dépôt rouge briqueté de l'échantillon, enfin terminer cette analyse (!) par l'échauffement du dit liquide, filtré et additionné ou non de qq. gouttes d'acide nitrique, dans un tube à essai et concluant à la présence de l'albumine s'il se produit un louche dû, bon nombre de fois, à un début de précipitation des phosphates terreux; ou encore s'étendre complaisamment sur la constatation par le microscope des cristaux si frappants d'oxalate de chaux ou de triple phosphate dont la présence dans les états physiologiques est si grandement influencée par l'ingestion d'aliments végétaux banals.

Si l'on considère au contraire le tableau dont il est question plus

haut et que chaque opérateur aura à cœur de modifier *fréquemment* suivant son expérience personnelle, on verra que le chlore total, que l'acide phosphorique préformé, corps minéraux dont le dosage peut être fait en peu d'heures et dans un laboratoire modeste avec une rigueur véritablement scientifique, dont par conséquent la signification, fruit d'une expérience prolongée, n'a rien à craindre du progrès qui érige tant de vérités de la veille en erreurs du lendemain, dont enfin les variations, envisagées largement et par rapport aux normales moyennes, ou envisagées minutieusement les unes par rapport aux autres et à de courts intervalles, ont une grande importance semiologique, ne le cèdent en rien aux sucres réducteurs et à l'acide urique total; on y verra aussi que le dosage de l'azote total doit se substituer ou mieux se joindre à celui de l'azote de l'urée (ou des corps se comportant comme urée en présence de l'hypobromite très-alkalin) toutes les fois qu'on a 1 heure ou 2 devant soi.

L'influence considérable que les causes les plus subtiles font subir à l'acidité totale apparemment libre (au tournesol comme à la phénol-phtaléine) empêchent d'attacher à ces dosages si faciles et partant si séduisants l'intérêt qu'ils paraissent présenter de prime abord. D'ailleurs ces dosages, qui ne sont que des résultantes, quelque chose comme des sommes algébriques de forces diverses ou opposées et qui en ont les inconvénients, étant surtout fonction de la saturation de l'acide phosphorique, et accessoirement de celle des urates et des hippurates; il vaut mieux doser pondéralement l'acide phosphorique minéral total et ensuite, toujours par la balance, la chaux totale. A la rigueur le dosage pondéral des phosphates terreux, simplement précipités par la potasse ou la soude et entraînant toutes les terres (avec une forte dominante de chaux) donne par le calcul une indication utile sur la chaux totale.

(En nombres ronds le poids total des phosphates terreux doit être voisin et à peine inférieur à la moitié du poids de l'acide phosphorique préformé total, lequel est pour l'homme adulte de notre pays du $\frac{1}{30000}$ de son poids).

N° 119. — Recherche de l'acide salicylique dans les aliments par la réaction colorée des sels ferriques; par M. Henri TAFPE.

Il y a nombre d'années nous avons proposé de substituer, dans la recherche de l'acide salicylique par son extraction et sa colo-

ration par le perchlorure de fer, au dissolvant extracteur : éther éthylique, dont les inconvénients étaient connus, un mélange, à parties égales *par exemple*, d'éther éthylique et d'éther de pétrole, mélange d'autant plus anhydre qu'il s'appauvrit d'éther ordinaire.

Cette indication, textuellement reproduite par presque tous les chimistes qui se sont occupés de la recherche de cet antiseptique dans les aliments et plus particulièrement dans les boissons, est devenue la base de la méthode de recherche dite *allemande*, généralement employée aujourd'hui et donnant, d'après les travaux consciencieux de M. A. J. Ferreira da Silva, les résultats les plus sensibles sans exposer à prendre pour acide salicylique ajouté celui que le jus fermenté de raisin renferme, naturellement d'après ce chimiste, à l'état de traces, et celui que d'autres aliments végétaux contiennent également en quantité infinitésimale et engagé dans des combinaisons telles que l'éther méthylsalicylique signalé dans les fraises par MM. Portes et Desmoulières.

Pour répondre à une objection qui m'était faite par ces deux derniers expérimentateurs nous avons dû rappeler que, d'après notre précédente communication à la Société chimique de Paris (fin 1886), notre mélange éthéré pouvait être déshydraté en quelque sorte à volonté en faisant varier les proportions des deux constituants du mélange. Nous venons aujourd'hui compléter notre observation en disant qu'il n'y a aucun inconvénient à n'user que du seul éther de pétrole ($D < 0,700$), naturellement bien distillé de manière à ce qu'il soit exempt des homologues supérieurs gras d'évaporation plus difficile.

L'emploi du seul éther de pétrole, mauvais dissolvant de l'eau et des acides minéraux libres, a encore cet autre avantage sur l'éther ordinaire et sur les mélanges qui le contiennent de ne pas entraîner et abandonner, en même temps que l'acide salicylique éventuel, l'acide chlorhydrique du sel marin mis en liberté par l'acidification de l'aliment supposé salicylé lorsque cet aliment est une salaison, une conserve de poissons par exemple.

Les acides minéraux libres en excès diminuent, on le sait, l'intensité de coloration du salicylate ferrique et par suite la sensibilité de recherche de l'antiseptique recherché.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur une circonstance de cristallisation du peroxyde de fer; Alfred DITTE (*C. R.*, t. 134, p. 507; 3.3.1902). — On sait qu'on qu'on obtient Fe^2O^3 cristallisé en calcinant un mélange de SO^4Fe , $7\text{H}^2\text{O}$ et de NaCl . L'auteur explique ce fait en remarquant que la dernière molécule d'eau du sulfate ferreux ne se dégage que vers 300° , alors que la décomposition du sel commence; cette décomposition fournit de l'acide sulfurique qui donne avec NaCl de l'acide chlorhydrique. On a donc en présence, à haute température, de l'acide chlorhydrique de la vapeur d'eau et de l'oxyde de fer, conditions favorables à la cristallisation de ce dernier. Cette cristallisation est encore favorisée si on ajoute à la masse 2 ou 3 centièmes de fluorure de potassium.

R. MARQUIS.

Action de l'eau oxygénée sur l'oxyde de zinc; de FORCRAND (*C. R.*, t. 134, p. 601; 10.3.1902). — L'auteur laisse en contact de l'oxyde de zinc avec un excès d'eau oxygénée à froid, il obtient, dans ces conditions, un produit de composition correspondant à Zn^4O^7 avec une certaine quantité d'eau variable avec la durée de la dessiccation, mais dont la limite paraît être $4\text{H}^2\text{O}$. Si l'on soumet à l'action de H^2C^2 un oxyde ayant la composition $\text{Zn}^4\text{O}^7, 5\text{H}^2\text{O}$, on obtient un peroxyde hydraté dont la composition est très voisine de ZnO^2 , ce peroxyde est très instable et perd de l'oxygène quand on le dessèche, en se transformant en $\text{Zn}^3\text{O}^5, 2\text{H}^2\text{O}$. L'hydrate $\text{Zn}^4\text{O}^7, 4,3\text{H}^2\text{O}$, chauffé à 100° , se transforme en $\text{Zn}^3\text{O}^5 + \text{H}^2\text{O}$. L'auteur conclut à l'existence des trois peroxydes $\text{Zn}^3\text{O}^5, \text{Zn}^4\text{O}^7$ et ZnO^2 .

R. MARQUIS.

Sulfates acides et basiques de néodyme et de praséodyme; Camille MATIGNON (*C. R.*, t. 134, p. 657; 17.3.1902). — Le sulfate neutre de néodyme se dissout dans l'ac. sulfurique bouillant; la solution laisse déposer, par refroidissement, le sel acide $\text{Nd}^2(\text{SO}^4, 3\text{SO}^4\text{H}^2$ en fines aiguilles soyeuses déliquescentes, pendant $3\text{SO}^4\text{H}^2$ au rouge sombre. La chaleur de dissolution de ce sel dans l'eau à 16° est de $+64^{\text{cal}}, 20$; la chaleur de dissolution du sel neutre étant de $+37^{\text{cal}}, 2$, on en déduit, pour la chaleur de forma-

tion du sel acide $+26^{\text{cal}},3$ (en tenant compte de la chaleur de dissolution de SO^4H^2 : $17^{\text{cal}},9$). Le sulfate neutre, chauffé, donne un sulfate basique $\text{SO}^4(\text{NdO})^2$, poudre rose, amorphe, insoluble. Le sulfate acide de praséodyme $(\text{SO}^4)^3\text{Pr}^2$, $3\text{SO}^4\text{H}^2$ se forme comme celui de néodyme, sa chaleur de dissolution est $+65^{\text{cal}},5$, sa chaleur de formation est $+24^{\text{cal}},2$. Le sulfate basique de praséodyme a pour formule $\text{SO}^4(\text{PrO})^2$.

R. MARQUIS.

Combinaisons de l'alcool avec les chlorures de manganèse et de cobalt; F. BOURION (*C. R.*, t. 134, p. 555; 3.3.1902). — MnCl^2 anhydre se dissout dans l'alcool absolu, la sol. abandonne par évaporation des cristaux roses MnCl^2 , $3\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$, efflorescents, perdant tout leur alcool à $150-200^\circ$, leur densité est 1.5 à 19° , leur chaleur de formation est $+2^{\text{cal}},36$. CoCl^2 anhydre donne avec l'alcool absolu des aig. bleues 2CoCl^2 , $5\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ de densité 1.32 à 22° , leur chaleur de formation est de $+3^{\text{cal}},03$. Le chlorure de nickel anhydre est fort peu soluble dans l'alcool. 100 gr. d'alcool dissolvent, à 18° , $56^{\text{gr}},7$ de MnCl^2 et, à 13° , 56 gr. de CoCl^2 .

R. MARQUIS.

Nouvelles synthèses du méthane; Paul SABATIER et J. B. SENDERENS (*C. R.*, t. 134, p. 514; 3.3.1902). — Si l'on dirige sur du nickel réduit un mélange de CO et d'hydrogène, on constate que vers $190-200^\circ$, l'hydrogénation commence, et qu'elle a lieu facilement vers 250° ; tout l'oxyde de carbone est transformé en méthane. L'hydrogénation de l'acide carbonique commence à 230° et se fait bien à 300° .

R. MARQUIS.

Sur quelques dérivés de la méthylnonylcétone; H. CARETTE (*C. R.*, t. 134, p. 477; 24.2.1902). — La méthylnonylcétone se combine à l'ac. cyanhydrique en présence d'un peu d'ammoniaque; il en résulte le nitrile alcool $\text{C}^9\text{H}_{19} > \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{CAz} \end{matrix}$ sous forme d'une huile indistillable. Ce nitrile, chauffé pendant 1 heure avec HCl conc. au B.-M. donne l'amide correspondante fondant à $86-87^\circ$. Par une hydratation plus avancée on obtient l'acide méthylnonylcarbinolcarbonique fusible à 46° , sol. dans l'alcool, l'éther, le benzène, insol. dans l'eau; ses sels alcalins sont très solubles, les autres sont insolubles.

R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE EXTRAORDINAIRE DU MERCREDI 18 JUIN 1902.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Le procès-verbal de la séance extraordinaire du 26 juillet est mis aux voix et adopté.

A propos de la dernière séance, M. le Président lit une lettre de M. Béchamp, dans laquelle celui-ci demande que les étrangers ne puissent faire partie de la Société. La Société décide que cette demande étant relative à l'article 3, qui a été adopté, il n'y a pas possibilité d'y revenir.

M. le Président expose la façon dont sera conduite la discussion. On votera sur les questions fondamentales au scrutin secret.

M. BERTRAND lit l'introduction de la revision des statuts. Il est entendu que la collaboration au *Bulletin* n'est pas considérée comme une fonction rétribuée.

Sur 63 votants, par 57 oui, 5 non et un bulletin blanc, l'assemblée décide que les fonctions de secrétaire général et de rédacteur en chef pourront être séparées.

Elle décide ensuite que l'article 14 sera modifié ainsi qu'il suit :
« *Le secrétaire général sera nommé pour 3 ans par la Société sur la présentation d'une liste de deux noms, faite par le Conseil. Il sera rééligible.* »

L'assemblée décide ensuite que le secrétaire général sera chargé de la rédaction des procès-verbaux du Conseil et qu'il recevra une allocation fixée annuellement par le Conseil.

L'assemblée décide la suppression de l'archiviste, d'un secrétaire et d'un vice-secrétaire.

Chacun des articles des statuts et du règlement est alors mis aux voix et après rectifications ou compléments découlant des

modifications aux anciens statuts, ou au règlement, chacun d'eux est adopté.

Finalement, l'ensemble des statuts et du règlement, mis séparément aux voix est adopté.

SÉANCE ORDINAIRE DU VENDREDI 27 JUIN 1902.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. ALLARD (S.), ingénieur civil, 5, rue de Valenciennes, à Roubaix;

M. DESCUDÉ, préparateur à la Faculté des sciences de Grenoble;

M. D'ANSELME (Alexandre), ingénieur chimiste des usines Solvay et C^{ie}, le Salin-de-Giraud (Bouches-du-Rhône);

M. DUPUY (Paul), ingénieur civil, 3, rue d'Alsace-Lorraine, à Toulouse;

M. COUZI (Adolphe), chef des travaux de chimie à la Faculté des sciences de Toulouse;

M. PASQUIGNON (Emile), chimiste industriel, Savonnerie du centre, à Orléans.

Est proposé pour être membre résident :

M. AMIC (René), 34, boulevard Sébastopol, présenté par M. MOISSAN et AUGER.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. DARIER (Georges), docteur ès sciences, 22, place Saint-Antoine, à Genève, présenté par MM. Ph. GUYE et BÉHAL;

M. CORRIE (David), Nobel's Explosives Company, Polmont Station N. B. Scotland (Angleterre), présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL;

M. DJOUDJOFF (Pierre), chimiste analyste, diplômé de l'Institut Pasteur, à Sofia, présenté par MM. CHABRIÉ et BÉHAL.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach;

Le *Bulletin mensuel de l'Association des docteurs en pharmacie*;

Les actes de la Société scientifique du Chili;

La Revue médico-pharmaceutique, de Pierre Apéry.

M. MARCH fait hommage de sa thèse de doctorat intitulée : *Action des éthers et cétones monohalogénés sur l'acétylacétone sodée.*

La Société a reçu l'invitation à assister au cinquième Congrès international de chimie appliquée qui se tiendra à Berlin en 1903, du 31 mai au 7 juin.

Le compte rendu des finances est mis aux voix et adopté.

M. GUERBET, reprenant les expériences de MM. Engelhardt et Maddrel et de M. Brüning, montre que les lactates de mercure, décrits par ces auteurs, sont des mélanges de lactates mercurieux et mercuriques. Il donne la préparation et les propriétés du lactate mercurique $(C^3H^5O^3)^2Hg$, qui n'avait pas encore été obtenu. Ce sel est très soluble dans l'eau.

M. GUERREAU présente une note *sur l'essai micrométrique des minerais d'or*. Il indique les précautions à prendre et montre, par quelques expériences, le degré d'exactitude qu'on peut attendre de ces essais.

M. TANRET a isolé de la manne deux sucres nouveaux : le mannéotétrose et le manninotriose, dont le poids total est du sixième au tiers de celui de la manne. Le mannéotétrose $C^{24}H^{42}O^{21}.4,5H^2O$ est un tétrose que les acides minéraux étendus dédoublent par fixation d'eau en 2 molécules de galactose, 1 de glucose et 1 de lévulose. Sous l'influence des acides organiques, des ferments de l'aspergillus, de l'émulsine, de l'eau même salée, il se dédouble en 1 molécule de lévulose et 1 molécule de manninotriose. Le mannéotétrose n'est pas réducteur. Il a $\alpha_p = +133^\circ,85$.

Le manninotriose est le sucre qui accompagne le mannéotétrose dans la manne. Il y est vraisemblablement produit par l'hydrolyse du mannéotétrose; il s'y trouve, en effet, accompagné de lévulose. Le manninotriose $C^{18}H^{32}O^{16}$ est un triose qui est hydrolysé par les acides minéraux étendus en engendrant 1 molécule de glucose et 2 molécules de galactose. Il réduit comme 0,33 de glucose. Il a $\alpha_p = +167^\circ$ après une légère multirotation.

Le brome l'oxyde en donnant de l'acide manninotrionique $C^{18}H^{32}O^{17}$, que les acides dédoublent en 2 molécules de galactose et 1 molécule d'acide gluconique. De là, la conclusion que la portion aldéhydique du manninotriose appartient au reste glucose.

M. E. LEIDIÉ a étudié les azotites doubles de l'iridium. Il a rectifié les travaux déjà anciens de Gibbs et de Long sur divers points. Il a donné des procédés nouveaux de préparation pour les azotites doubles d'iridium et de potassium, d'iridium et de sodium, d'iridium et d'ammonium, à partir du sulfate de sesquioxyde d'iridium. Il a donné les propriétés principales de ces azotites doubles. Il a indiqué également les précautions qu'il y a lieu de prendre lorsque l'on veut utiliser les propriétés de l'azotite d'iridium et de potassium ou celles de l'azotite d'iridium et d'ammonium, pour séparer et précipiter l'iridium de ses solutions, alors qu'il est sous forme de chlorure ou de chlorure double.

M. MOISSAN présente une note de M. P. Guichard *sur la purification des eaux potables* (nouveau procédé).

M. CHARABOT dépose en son nom et en celui de M. A. Hébert une note *sur le mécanisme des variations chimiques chez la plante soumise à l'influence du nitrate de sodium*.

M. BOUDOUARD dépose une note *sur les alliages de cadmium et de magnésium*.

M. BÉHAL présente : 1° une note de MM. Amé Pictet et P. Genequaud *sur une combinaison de l'acide acétique avec l'acide nitrique*;

2° Une note de M. A. Reyhler *sur quelques dérivés de la β -naphtylamine*;

3° Une note de M. J. Minguin, intitulée : *Figures de corrosion, révélant la structure énantiomorphique de quelques composés du camphre de forme extérieure complète. Dédoublément du benzyliène-camphre racémique. Isomorphisme des composants actifs*.

Société chimique de Paris. — Section de Lille.

SÉANCE DU 28 MAI 1902.

Présidence de M. KOLB, président.

M. SALLERIN présente une note sur le dosage de l'urée dans l'urine dont M. Lambling donne lecture en l'absence de l'auteur.

Continuant son étude critique des divers procédés de dosage de l'urée, l'auteur a contrôlé, en particulier à l'aide de la méthode de Braunstein, précédemment adoptée par lui comme méthode de choix, les résultats que fournit celle de MM. Cazeneuve et Hugounenq (hydrolyse de l'urée à 180° en vase clos et titrage alcalimétrique de l'ammoniaque formée). Il montre que malgré la légère erreur qui peut provenir de la présence de la créatinine et de sa décomposition (quand on emploie des tubes en verre) le procédé en question occupe une place très avantageuse parmi tous ceux qu'on connaît en raison de l'extrême simplicité de la manipulation.

M. LAMBLING a fait réagir l'isocyanate de phényle sur les éthers diéthylloxalique, benzylique et méthylsalicylique. Les phényluréthanes ainsi obtenues fournissent d'emblée, lorsqu'on les saponifie par la soude aqueuse, les anilides correspondantes.

M. BUISINE examine les procédés d'analyse de quelques corps gras cireux; la saponification par la potasse alcoolique titrée et titrage subséquent qui réussit si bien pour les beurres quand on emploie un réfrigérant à reflux n'est pas pratique pour les suifs ou les graisses de suint (de la laine de moutons), la saponification n'est pas totale et il faut l'intervention d'une agitation assez vive et d'une certaine pression. L'auteur décrit et place sous les yeux des auditeurs, l'appareil qu'il a imaginé pour remplir ces conditions et qui permet de réaliser la saponification intégrale, c'est-à-dire de faire le dosage des substances réfractaires au procédé ordinaire.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 30 MAI 1902.

Présidence de M. JUILLARD.

M. SEYEWETZ a étudié, en collaboration avec M. LUMIÈRE, l'utilisation pratique des divers oxydants pour détruire l'hyposulfite de soude dans le but d'abréger le lavage des plaques et papiers photographiques au sortir du fixateur.

Pour chaque substance les auteurs ont examiné :

1° La rapidité de l'oxydation de l'hyposulfite de soude en faisant varier la concentration de la solution oxydante ;

2° L'influence de l'excès d'oxydant sur la rapidité de l'oxydation ;

3° L'influence, dans certains cas, de la réaction neutre, acide ou alcaline du milieu ;

4° L'action de l'oxydant sur l'image argentique, les éliminateurs de l'hyposulfite de soude ne pouvant être utilisés que s'ils n'attaquent pas l'image argentique.

Les oxydants qui ont été expérimentés sont les suivants :

Eau bromée, eau iodée, acide iodique, iodates alcalins, hypochlorites, chlorates, perchlorates alcalins, persulfate d'ammoniaque, percarbonate de potassium, peroxyde de sodium, eau oxygénée, acide chromique et bichromates alcalins, permanganate de potassium.

Eau iodée. — Son action oxydante est complète et immédiate, mais elle ne peut être utilisée pratiquement à cause de l'attaque de l'image argentique que produit l'eau iodée même au 1/10000.

Eau bromée. — Est moins énergique que l'eau iodée, attaque également l'image argentique et possède en outre une odeur désagréable.

Acide iodique. — Oxyde instantanément l'hyposulfite de soude, tous ses éléments participent à cette oxydation, mais présente vis-à-vis de l'image argentique les mêmes inconvénients que l'iode.

Iodates, chlorates et perchlorates alcalins. — N'oxydent pas sensiblement à froid l'hyposulfite de soude.

Hypochlorites alcalins et alcalino-terreux. — Produisent une oxydation assez rapide de l'hyposulfite de soude, mais attaquent la gélatine en même temps que l'image argentique.

Peroxyde de sodium. — Son action oxydante s'exerce assez lentement même en solution peu diluée. Par suite de sa causticité, il exerce une action désorganissante sur la gélatine qui suffit à le faire rejeter comme éliminateur de l'hyposulfite de soude.

Eau oxygénée. — Même en solution diluée, oxyde rapidement l'hyposulfite de soude sans attaquer l'image argentique, mais la petite quantité d'oxygène actif qu'elle renferme sous un grand volume et la difficulté de son transport est un empêchement à son emploi pratique.

Acide chromique et bichromates alcalins. — L'acide chromique et le mélange sulfochromique oxydent rapidement l'hyposulfite de

soude, mais attaquent fortement l'image argentique. Les bichromates sont sans action sur l'image, mais n'oxydent que lentement l'hyposulfite de soude.

Permanganate de potassium. — Agit très rapidement avec précipitation d'oxyde de manganèse, mais même en solution très diluée attaque l'image argentique.

Percarbonate de potassium. — Pourrait constituer un très bon éliminateur d'hyposulfite, car il oxyde assez rapidement cette substance, mais ne peut être utilisé qu'au moment où on le dissout, car ce composé perd son oxygène actif quand on le traite par l'eau, de plus le produit se décompose rapidement dans l'air humide.

Persulfate d'ammoniaque. — Son action oxydante est assez rapide même en solution diluée, mais le composé commercial attaque l'image argentique.

MM. Lumière et Seyewetz ont remarqué que la présence d'une petite quantité d'acide sulfurique libre dans le persulfate commercial était la seule cause de cette propriété. Le persulfate d'ammoniaque rigoureusement neutre ou bien le produit commercial mélangé à des substances à réaction alcaline faible n'attaque plus l'image et peut constituer un excellent éliminateur de l'hyposulfite de soude.

Dans leurs conclusions, les auteurs montrent que pratiquement c'est au persulfate d'ammoniaque mélangé à des corps à réaction alcaline faible qu'il convient de donner la préférence.

En faisant agir dans des conditions convenables sur les clichés ou les épreuves sur papier des solutions à 1 0/0 de ces dernières substances, on peut arriver à éliminer rapidement l'hyposulfite de soude et abrégé ainsi beaucoup la durée des lavages.

Les auteurs décrivent finalement le mode opératoire qu'ils utilisent pratiquement dans ce but.

M. COTTON signale la présence de la mannite et de l'acide benzoïque dans les *Rhinanthus*. Il a extrait ces substances des *Rhinanthus major* et *minor* en opérant de la façon suivante :

Au moment de la floraison, la plante contusée est mise en macération, pendant deux mois, avec son poids d'éther à 65°. Ce temps est nécessaire pour que le véhicule s'empare de toute la chlorophylle. L'éther est évaporé spontanément à l'air libre. Le résidu examiné au microscope laisse apercevoir des cristaux radiés en aigrettes confuses. C'est une combinaison d'acide benzoïque avec la chlorophylle. A mesure que celle-ci s'altère, l'acide benzoïque se sépare et vient cristalliser à la surface en

même lemps que l'extrait prend une forte odeur aromatique par la formation de produits secondaires.

Pour l'obtenir plus facilement, il suffit de chauffer l'extrait éthéré dans un vase allongé, l'acide se dépose en longs prismes au sommet du vase. On le purifie par deux cristallisations dans l'eau.

Le résidu du traitement éthéré repris par l'alcool faible donne la mannite.

La présence de la mannite acquiert ici un intérêt tout particulier pour la physiologie végétale, car les *Mélampyres*, plantes de la tribu des *Rhinanthées* et tout à fait voisines dans l'échelle botanique, donnent de la *dulcite* comme on le sait.

Les *Rhinanthus* fournissent, en mannite, 1 0/0 environ du poids de la plante fraîche. L'extrait éthéré 25 0/0 de son poids d'acide benzoïque.

Quant à l'acide benzoïque, il est certainement beaucoup plus rare dans les plantes herbacées.

Sa présence est-elle liée au parasitisme ? S'il en était ainsi, on aurait les plantes herbivores comme on a déjà les plantes carnivores, par analogie avec les herbivores, grands producteurs d'acide benzoïque.

M. Cotton se propose de rechercher, lors de la prochaine récolte, dans quelle partie de la plante cet acide se trouve localisé.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 120. — De l'action des acides chlorhydrique, bromhydrique et fluorhydrique sur l'acide monopersulfurique; par M. E. WEDEKIND.

Lorsqu'on prépare le réactif de Caro (1) $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{O-OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ en mélangeant l'acide sulfurique avec de l'eau oxygénée ordinaire, qui contient plus ou moins d'acide chlorhydrique, on perçoit parfois distinctement l'odeur du chlore, qui ne peut évidemment provenir que de l'oxydation de l'acide chlorhydrique.

(1) *D. ch. G.*, t. 32, p. 3625; *Bull. Soc. chim.* (2), 1900, p. 236, 286, 563.

En effet, on peut, par le réactif sec de M. Baeyer, obtenu par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le persulfate de potassium, oxyder l'acide chlorhydrique à froid, et obtenir ainsi du chlore. Si l'on traite le réactif de Caro, fraîchement préparé par de l'acide chlorhydrique fumant, la réaction se fait avec dégagement de chaleur et production de gaz ; en peu de temps, le ballon est rempli de vapeurs jaunes de chlore. La solution d'acide bromhydrique concentrée se comporte d'une façon semblable en dégageant des vapeurs de brome.

Avec les hydracides à l'état gazeux, la réaction n'est pas aussi violente, mais elle est assez caractéristique. Si l'on fait passer lentement un courant de gaz acide chlorhydrique sec dans un tube contenant le réactif solide non tassé, il se forme après peu de temps des quantités considérables de chlore qu'on a facilement caractérisé par son action sur l'iodure de potassium.

Puisque l'acide monopersulfurique est un oxydant des hydracides, et que l'eau formée dans la réaction peut être retenue par l'acide sulfurique, il était naturel de rechercher quelle était l'action de ce réactif sur l'acide fluorhydrique.

M. W. Nernst (1), en parlant des « méthodes et des théories électriques en chimie », a proposé d'essayer de nouveau la préparation du fluor par des procédés purement chimiques ; il pense que l'on doit réussir à préparer le fluor en oxydant l'acide fluorhydrique en absence complète de l'eau.

On sait, d'après les belles expériences de M. Moissan, que le fluor décompose l'eau en acide fluorhydrique et ozone. En outre, il faut considérer également l'extrême activité chimique du fluor, qui peut se combiner aux éléments du réactif oxydant.

Nos expériences établissent de nouveau que le sulfate de potasse est assez stable à froid vis-à-vis du fluor ; à chaud, au contraire, le sulfate de potasse est décomposé par le fluor. M. Moissan a montré que, dans certaines conditions, le fluor décompose l'acide sulfurique en donnant un mélange gazeux contenant de l'hexafluorure de soufre ; à froid, au contraire, le fluor ne décompose pas sensiblement l'acide sulfurique.

De plus, une série d'expériences nous a montré que l'acide fluorhydrique anhydre est tout à fait stable en présence de l'acide monopersulfurique ; il n'y a donc point d'espoir de préparer le fluor de cette manière.

Si l'on ajoute de l'acide fluorhydrique anhydre à du réactif so-

(1) *Revue générale des sciences pures et appliquées*, 1902, n° 4, p. 201.

lide, contenu dans une capsule de platine, il ne se produit aucune réaction : après 10 minutes environ, il y a un dégagement gazeux provoqué par l'évaporation de l'hydracide. Si on fait passer un courant de gaz acide fluorhydrique dans un tube de platine, où se trouve une nacelle contenant du réactif solide, on constate que le courant gazeux qui sort du tube n'enflamme point le silicium cristallisé.

Si dans un ballon en platine, muni d'un tube abducteur, on fait réagir l'acide fluorhydrique liquide anhydre sur 3 gr. de réactif solide, le gaz dégagé analysé ne contient qu'un petit excès d'oxygène.

Enfin, l'acide fluorhydrique anhydre a été versé goutte à goutte sur le réactif placé dans un long tube de platine, fermé aux deux extrémités par des plaques transparentes de fluorine à travers lesquelles on n'a pas observé la coloration bleue de l'ozone.

Il résulte de nouveau de ces expériences qu'il y a une différence considérable entre le fluor et l'acide fluorhydrique d'une part, et entre les halogènes et les hydracides d'autre part. Un corps, dont la chaleur de formation est si grande que celle de l'acide fluorhydrique (+ 38^{cal},6), résistera particulièrement à la décomposition.

N° 121. — Etude sur l'amalgame d'ammonium; par M. H. MOISSAN.

Les curieuses expériences de Seebeck et de Tromsdorff, de Berzélius et de Pontin, enfin celles d'Humphry Davy établissent l'existence d'un soi-disant amalgame d'ammonium sans en établir nettement la composition. Cet amalgame s'obtient en agitant doucement de l'amalgame de sodium pâteux au contact d'une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque. Cette réaction était représentée par l'égalité suivante :

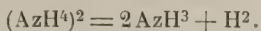


L'exactitude de cette formule n'avait été vérifiée ni par les poids des corps mis en réaction ni par les volumes gazeux dégagés.

D'après les recherches de Gay-Lussac et de Thénard cet amalgame préparé au milieu d'une solution aqueuse de chlorhydrate d'ammoniaque renfermait 2 volumes 1/2 d'ammoniac pour 2 volumes d'hydrogène.

En regardant l'ammonium comme le radical des sels ammonia-

caux, et en lui assignant le symbole AzH^4 il doit renfermer 1 vol. d'ammoniac double de celui de l'hydrogène d'après l'équation.



Les chiffres de Gay-Lussac et de Thénard s'éloignaient sensiblement de ces conditions théoriques, ce qui n'a rien de surprenant étant donnée la difficulté de ces expériences.

Landolt après avoir préparé l'amalgame d'ammonium par électrolyse a reconnu que par sa décomposition il donnait 2 vol. 15 à 2 vol. 40 de gaz ammoniac pour 1 volume d'hydrogène.

Mais il a fait remarquer que cet amalgame ne fournissait pas de double décomposition avec les sels de cuivre et d'argent, qu'il différait des amalgames de potassium et de sodium et que tout en renfermant le groupement AzH^4 il ne devait pas être considéré comme un amalgame métallique. En réalité nous ne sommes pas beaucoup plus avancés aujourd'hui qu'au moment de la publication du mémoire de Landolt. Nous nous demandons encore si l'ammoniac et l'hydrogène sont combinés dans cet amalgame pour former AzH^4 ou si ces deux gaz sont simplement en émulsion dans le mercure.

De nombreuses recherches ont été faites à ce sujet et des mesures délicates ont été exécutées sans obtenir de conclusions bien nettes. Du reste, l'amalgame d'ammonium n'a été étudié jusqu'ici qu'au moment de sa décomposition. En même temps se poursuivaient des recherches intéressantes sur de nouveaux composés; les métaux ammonium dont nous avons parlé dans des notes précédentes.

D'autres recherches étaient tentées sur la solubilité de différents corps dans l'ammoniac liquide. Nous rappellerons sur ce sujet les études de Seely, celles de Gore et celles de Franklin et Krauss. Enfin dans des expériences très curieuses, C. Frenzel reprenant la question à son véritable point de départ, a recherché tout d'abord quelle était la conductibilité de l'ammoniac liquide. Il a montré par des expériences délicates que cette conductibilité diminuait avec la pureté de l'ammoniac et qu'elle était comparable à celle de l'eau. En résumé, malgré ces études et d'autres recherches parmi lesquelles nous rappellerons celles de Le Blanc, de Goodvin, de Kay-Thomson, de Pocklington et de Cohen l'ammonium n'a pas encore été isolé.

Cette question de la réaction d'un amalgame alcalin sur une solution aqueuse d'un sel ammoniacal est plus complexe qu'on ne l'avait pensé d'abord.

M. Berthelot a déjà appelé l'attention des chimistes sur le rôle des amalgames alcalins et en particulier sur l'action exercée par l'amalgame défini Hg^{12}Na , de MM. Krant et Pope en solution dans le mercure. On sait que ces amalgames sont employés en chimie organique comme hydrogénants, par exemple pour fixer de l'hydrogène par substitution inverse sur des corps chlorés, ou pour changer les aldéhydes ou les cétones en alcools (Friedel et Würtz). M. Berthelot a établi que ces amalgames dégagent toujours dans les réactions hydrogénantes plus de chaleur que n'en donnerait le poids correspondant d'hydrogène libre. Cet excès thermique se joignant à l'action particulière des réactions développées par les alcalis rend compte de ce qu'on appelait autrefois l'état naissant. Cette interprétation a été donnée par M. Berthelot en 1865.

En reprenant l'étude du soi-disant amalgame d'ammonium, la première question à résoudre consistait à mesurer exactement les volumes d'hydrogène et d'ammoniac dégagés par cet amalgame au moment de sa décomposition. Mais, d'autre part, la solubilité de l'ammoniac dans l'eau est si grande que toutes les expériences tentées dans ce liquide nous paraissent critiquables.

La dessiccation d'une masse pâteuse, c'est-à-dire déjà en décomposition, par du papier à filtrer, est absolument illusoire. Il est donc indispensable de produire cet amalgame dans un autre liquide que l'eau.

Ce résultat peut être obtenu en faisant réagir le chlorure d'ammonium en solution dans l'ammoniac liquide sur l'amalgame de sodium. L'expérience est des plus faciles, elle se fait à -35° , et l'on obtient du chlorure de sodium peu soluble dans l'excès d'ammoniac et une masse métallique stable qui augmente de volume aussitôt qu'elle revient à la température ordinaire.

Nous nous sommes assurés d'abord que l'amalgame de sodium maintenu pendant plusieurs heures en présence de l'ammoniac liquide entre -35° et -39° ne produit aucune réaction. Nous avons placé ensuite de l'amalgame pâteux de sodium en présence d'ammoniac liquide dans lequel nous avons fait tomber une petite quantité d'iodure d'ammonium parfaitement sec. Dans ces conditions l'amalgame réagit sur le sel ammoniacal et devient plus fluide sans dégagement de gaz. Après une agitation prolongée on lave plusieurs fois avec de l'ammoniac liquide et l'on décante pour enlever les iodures d'ammonium et de sodium.

On refroidit ensuite le culot métallique à -80° . A cette température c'est un morceau de métal très dur et facilement maniable. On le retire du vase dans lequel la réaction a été faite. On le lave

plusieurs fois à l'éther sec refroidi à -80° et saturé d'hydrogène. Puis on place ce morceau de métal dans un tube de verre fermé par un ajutage rodé et relié à une pompe à mercure. Le vide est fait dans l'appareil en maintenant toujours le métal entre -80° et -90° . Dans ces conditions on obtient un vide parfait sans qu'aucune décomposition puisse se produire.

Ces expériences ont été rendues possibles par suite de ce fait que le soi-disant amalgame d'ammonium peut se produire à -38° ou -39° dans l'ammoniac liquéfié sans présenter de décomposition.

Nous nous sommes assuré qu'il ne se dégagait aucun gaz au moment de la réaction.

Afin que la double décomposition se produise avec facilité on laisse l'ammoniac remonter à son point d'ébullition $-33^{\circ},5$, et pourvu que l'amalgame d'ammonium ne soit pas trop concentré on ne recueille qu'une petite quantité d'ammoniac entièrement absorbable par l'eau.

Lorsque nous avons ainsi enfermé dans un tube de verre à -80° l'amalgame d'ammonium on le laisse se décomposer lentement en revenant à la température ordinaire. Aux environs de -40° la masse laisse suinter quelques gouttelettes de mercure puis prend l'état liquide, et lorsque la température s'élève un léger boursoufflement commence à se produire. A -30° la masse augmente nettement de volume, et à $+15^{\circ}$ elle emplit presque complètement l'appareil de verre occupant un volume de 25 à 30 fois supérieur au volume primitif de l'amalgame.

Pendant cette décomposition on remarque que la température du tube s'élève de 5 à 6° au-dessus de la température ambiante. Ce dégagement de chaleur a été constant dans toutes nos expériences.

Le dégagement gazeux se poursuit ainsi dans le vide que l'on maintient constamment pendant 12 à 15 heures. Il est facile de rendre la décomposition plus rapide en chauffant l'amalgame avec une lampe à alcool.

Dans quelques expériences nous avons remplacé le lavage à l'éther par des lavages à l'acide sulfureux liquide ou à l'éther saturé de gaz chlorhydrique. Les résultats ont été les mêmes au point de vue du rapport d'ammoniac et d'hydrogène, quoique, dans ces conditions une certaine partie de l'amalgame ait été détruite. Si l'on réunit les gaz dégagés, et que l'on en fasse l'analyse, on reconnaît qu'ils sont formés de 2 volumes d'ammoniac pour

1 d'hydrogène. Cela ressort nettement des chiffres que nous donnons ci-dessous :

Expériences.	Volume total.	H 0/0.	AzH ³ 0/0.
1.....	294,72 ^{cc}	33.3	66.7
2.....	264,82	33.4	66.6
3.....	121	33.9	66.1
4.....	102.31	33.3	66.7
5.....	528	33.3	66.7
6.....	48,73	33.3	66.7
7.....	74,82	33.7	66.3

L'ammoniac a été recueilli dans l'eau et titré ou pesé à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque. L'hydrogène a été analysé dans l'eudiomètre.

Dans cette série d'analyses le radical AzH⁴ correspondant à 2 volumes d'ammoniac et 1 volume d'hydrogène semblerait donc exister dans la masse métallique préparée — 39°. Nous pensons cependant qu'il n'en est rien. En réalité l'hydrogène de l'acide iodhydrique paraît fournir un hydrure métallique ammoniacal simple ou double, et c'est la décomposition de cet hydrure qui produit le foisonnement. Cette nouvelle interprétation dont nous poursuivons l'étude peut s'appuyer sur l'expérience suivante :

Si nous faisons réagir l'amalgame de sodium pâteux sur l'ammoniac on obtient un dégagement lent d'hydrogène sans boursoufflement. Au contraire, si nous faisons agir sur le même liquide l'hydrure de sodium en solution dans l'amalgame de sodium, on obtient un foisonnement intense avec production d'une masse butyreuse qui va se maintenir pendant 2 ou 3 jours dans la solution ammoniacale.

Pour préparer cet hydrure de sodium nous sommes partis des intéressantes expériences de MM. Troost et Hautefeuille qui ont établi qu'en faisant passer un courant d'hydrogène pur sur du sodium maintenu à la température de 350° il se formait un hydrure Na²H d'apparence métallique et comparable à l'hydrure de palladium. La solubilité de l'hydrogène dans le sodium est vraisemblable, mais en réalité le phénomène est plus complexe.

Si l'on maintient du sodium dans un tube en U en verre à la température de 320° au moyen d'un bain d'alliage Darcet, on reconnaît que, à la longue, en même temps que l'hydrogène se dissout dans le sodium, il se produit un composé transparent cristallisé qui est produit cette fois par la combinaison du sodium et de l'hydrogène.

Ce nouveau composé est comparable à l'hydrure de calcium que nous avons décrit précédemment. En poudre fine, il prend feu au contact de l'air; il s'enflamme à une température très peu élevée dans le chlore ou dans l'oxygène, il est très hygroscopique et se décompose violemment au contact de l'eau en donnant de la soude et de l'hydrogène. Chauffée dans le vide, cette poudre blanche se décompose en hydrogène et en sodium. On peut séparer ce nouvel hydrure de sodium de l'excès de sodium métallique par l'ammoniac liquéfié exempt d'humidité. Le métal alcalin est entraîné à l'état de sodammonium et l'hydrure blanc reste comme résidu.

En résumé, de ces premières expériences nous pouvons conclure qu'en faisant réagir le chlorure ou l'iodure d'ammonium en solution dans l'ammoniac anhydre sur l'amalgame de sodium on obtient une masse métallique dans laquelle l'hydrogène et l'ammoniac se trouvent à l'état de combinaison stable à -39° .

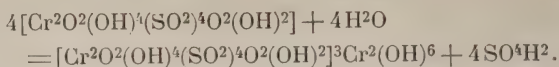
Cette masse métallique par sa décomposition à la température ordinaire en l'absence d'eau augmente de 30 fois son volume et dégage 2 volumes de gaz ammoniac pour 1 volume de gaz hydrogène.

N° 122. — Recherches sur la constitution des composés du chrome (II); par M. G. WYROUBOFF.

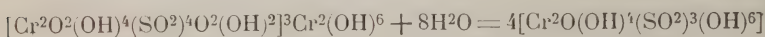
L'acide sulfochromique dont j'ai indiqué la constitution dans mon premier mémoire (1), subit par l'action de l'eau ou de la chaleur des modifications très remarquables et dont l'étude présente un grand intérêt. M. Recoura a constaté que la solution de l'acide sulfochromique se coagulait par la chaleur; cette coagulation, d'autant plus rapide que la solution est plus concentrée, n'est pas un simple changement d'état physique, mais le résultat d'une réaction chimique dont il est facile de déterminer la nature. L'analyse du coagulum séché à 120° donne pour le rapport $\text{Cr}^2\text{O}^3 : \text{SO}^2 : \text{H}^2\text{O} = 1 : 3 : 3$; d'autre part, la liqueur filtrée donne des quantités variables de sulfate vert, et de l'acide sulfurique libre dans la proportion de 1 mol. pour 1 molécule de Cr^2O^3 du coagulum. On pourrait croire, au premier abord, qu'il s'agit ici d'une simple décomposition de l'acide sulfochromique avec élimination d'acide sulfurique et formation de deux espèces de sulfates de chrome, l'un soluble, l'autre insoluble. Il n'en est rien; le coagulum traité à froid par ClH ou SO^4H^2 concentré régénère

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), 1902, t. 27, p. 636.

l'acide sulfochromique. Ce n'est donc pas un sulfate mais un sulfochromate de chrome et sa formation est représentée par l'équation



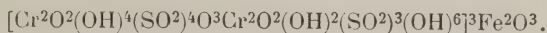
Ce sulfochromate de chrome est identique à celui qu'on obtient en précipitant à froid par l'acide sulfochromique un sel *violet* de chrome. Séché à 120° il m'a donné : Cr^2O^3 , 34.08; SO^3 , 53.67; H^2O (p. diff.), 12.25. (Théorie : 34.19; 53.72; 12.09). Lorsqu'on le maintient pendant quelque temps dans l'eau bouillante il s'hydrate, se dissout petit à petit et finit par se transformer intégralement en une solution de *sulfate vert* :



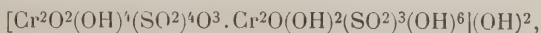
C'est pour cela que le liquide séparé du coagulum renferme toujours du sulfate vert et d'autant plus que l'ébullition a été plus prolongée. La coagulation de la solution de l'acide sulfochromique se fait à la longue, même à froid; dans ce cas la liqueur filtrée est incolore, elle ne renferme plus que de l'acide sulfurique. On voit ainsi que les 3 corps : sulfate violet, sulfate vert et sulfochromate de chrome qui ont le même rapport $\text{Cr}^2\text{O}^3 : \text{SO}^3 = 1 : 3$ ne sont nullement des isomères, car ils renferment des quantités d'eau de constitution différentes; le rapport $\text{Cr}^2\text{O}^3 : \text{H}^2\text{O}$ y est, en effet, 1 : 6, 1 : 5 et 1 : 3.

On vient de voir que le sulfochromate de chrome renfermait 12 mol. d'eau de constitution; ce fait est confirmé par l'analyse du sulfochromate de fer qui, séché à 120°, a donné : Cr^2O^3 , 25.32; Fe^2O^3 , 8.92; SO^3 , 53.51; H^2O , 12.25 (p. diff.). La théorie pour $[\text{Cr}^2\text{O}^2(\text{OH})^4(\text{SO}^2)^4\text{O}^2(\text{OH})^2]^3\text{Fe}^2(\text{OH})^6$ exige : 25.55, 8.92, 53.49 et 12.04. Ces composés sont donc des sels normaux dans lesquels l'acide et la base ont conservé la totalité de leurs hydroxyles. Tel est du moins le composé du fer, car on constate, non sans étonnement, que le composé de chrome après avoir été chauffé à poids constant à 120° n'est plus un sulfochromate; il a perdu la propriété caractéristique des sulfochromates : son insolubilité dans l'eau. Il s'y dissout entièrement, quoique lentement, donnant une solution fortement opalescente, semblable à celle de l'acide sulfochromique mais de couleur plus franchement verte. Cette solution, traitée par ClH à 10 0/0, donne comme celle de l'acide sulfochromique un abondant précipité; traitée par un sel métallique, elle donne des composés insolubles; dans les deux cas la liqueur surnageante

est verte. Cette propriété nous permet de nous rendre facilement compte de la nature du composé qui s'est formé aux dépens du sulfochromate de chrome. Si l'on précipite la solution par un sel de fer, le chlorure par exemple, on obtient un corps totalement insoluble qui se lave bien et qui, séché à 120°, donne pour le rapport $\text{Cr}^2\text{O}^3:\text{Fe}^2\text{O}^3:\text{SO}^3:\text{H}^2\text{O}=6:1:21:18$. Ce corps est donc

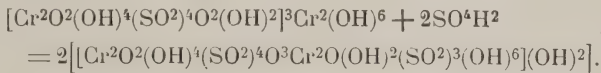


Il exige Cr^2O^3 , 29.76; Fe^2O^3 , 5.19; SO^3 , 54.53; et H^2O , 10.51; on a trouvé: 30.07, 5.27, 54.29 et H^2O (p. diff.) 10.37. C'est un *chromosulfochromate* analogue aux chromosulfates de M. Recoura, c'est-à-dire un éther du sulfate vert dans lequel deux hydroxyles sont remplacés non plus par l'acide sulfurique mais par l'acide sulfochromique. Ce composé n'est pas un sel normal, du moins à 120°, parce qu'il y a eu élimination d'eau. Il est facile d'avoir l'acide chromosulfochromique lui-même: il suffit de précipiter la solution du sulfochromate de chrome chauffé à 120° par ClH à 10 0/0. On a ainsi un corps gélatineux vert foncé soluble dans l'eau avec opalescence et qui a pour formule

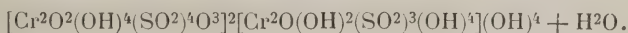


exigeant Cr^2O^2 , 30.82; SO^3 , 56.47; et H^2O , 12.71; j'ai trouvé 30.57, 56.12, et p. diff. 13.31.

Les formules du sulfochromate de chrome et de l'acide chromosulfochromique montrent que pour passer du premier au second il faut ajouter 2 mol. de SO^4H^2

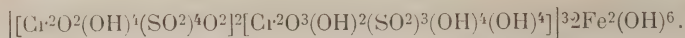


J'ai donc additionné 1 mol. de sulfochromate non chauffé de 2 mol. de SO^4H^2 et d'un peu d'eau, évaporé au bain-marie et chauffé pendant quelques heures à 120°. Mais j'ai eu ainsi le second terme de la série des acides chromosulfochromiques, l'*acide chromodisulfochromique*. On l'extrait de la solution en le précipitant comme dans le cas précédent par ClH à 10 0/0. Séché à 115° il renferme 1 mol. d'eau qu'il perd à 150° et a pour formule



ce qui exige Cr^2O^3 , 30.19; SO^3 , 57.96 et H^2O , 11.85; j'ai trouvé: 29.90, 58.16 et p. diff. 11.94. C'est comme on voit un acide tétra-

valent qui forme facilement un sel de fer insoluble ayant la composition

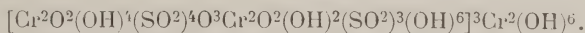


Ce qui exige Cr^2O^3 , 28.21; Fe^2O^3 , 6.57; SO^3 , 54.14 et H^2O , 11.08; j'ai trouvé : 27.94, 6.88, 53.87 et p. diff. 11.31. C'est un sel normal formé par combinaison de l'acide avec l'hydroxyde sans élimination d'eau. J'ai voulu me rendre compte du mécanisme de la formation des acides chromosulfochromiques et j'ai précipité la solution d'une quantité connue de sulfochromate de chrome chauffé soit seul, soit avec de l'acide sulfurique, par un excès d'un sel de fer. J'ai dosé alors dans la liqueur filtrée le chrome et l'acide sulfurique. Il s'est trouvé, ce qui était du reste facile à prévoir, que la réaction est complexe, que les quantités relatives des produits obtenus étaient variables, suivant la façon de chauffer plus ou moins brusque, le temps de chauffe, la quantité d'eau qu'on a ajoutée dans le cas du traitement par l'acide sulfurique. Les acides chromosulfochromiques sont, en effet, décomposables à chaud par l'eau qui préexiste dans le sulfochromate de chrome, ou qu'on ajoute, exactement de la même façon que l'acide sulfochromique lui-même, comme on l'a vu plus haut. Le produit ultime de cette décomposition par hydratation est le sulfate vert de chrome plus ou moins mélangé d'acide sulfurique libre.

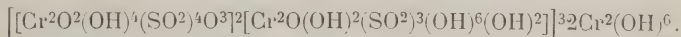
Après avoir étudié l'action de la chaleur et de l'acide sulfurique sur le sulfochromate de chrome, il était intéressant de voir ce que ce composé devenait au contact de l'acide sulfochromique. Le sulfochromate de chrome non chauffé est un composé normal comparable au sulfate violet; on ne peut pas le transformer en composé analogue au sulfate vert, puisque nous avons vu que l'action de la chaleur le décompose et le transforme en un nouvel acide plus complexe, mais on pouvait prévoir que cette transformation qui n'est, en somme, qu'une déshydratation partielle, se ferait au contact d'un acide aussi puissant que l'acide sulfochromique; il deviendrait ainsi un alcool complexe qui, étherifié par l'acide sulfochromique en excès, donnerait un corps qu'il faudrait appeler, pour se conformer à la nomenclature employée par M. Recoura et que j'ai conservée dans ce qui précède : l'*acide sulfochromosulfochromique*. L'expérience montre que les choses ne se passent pas ainsi. Lorsqu'on maintient pendant quelques heures à 120° un mélange de 1 mol. de sulfochromate de chrome non chauffé préalablement et de 1 mol. d'acide sulfochromique avec assez d'eau pour faire du tout une bouillie épaisse, on obtient un

corps qui, dissous dans l'eau et précipité par un sel de fer, donne un composé vert foncé complètement insoluble dans lequel le rapport $\text{Cr}^2\text{O}^3 : \text{Fe}^2\text{O}^3 : \text{SO}^3 = 2 : 9 : 33$. C'est donc encore un *chromodisulfochromate* identique à celui qui se produit par l'action de SO^4H^2 sur le sulfochromate de chrome.

Les deux acides chromosulfochromiques donnent avec les solutions des sels métalliques des composés tout à fait insolubles. Ils ressemblent en cela à l'acide sulfochromique, mais ils s'en distinguent par la façon dont ils se dissolvent. Cette dissolution est extrêmement lente et il faut plusieurs heures pour faire passer en solution quelques grammes du corps; ils se rapprochent par ce caractère des acides sulfochromiques de M. Recoura. Si donc à la solution de ces acides on ajoute un sel *violet* de chrome, le sulfate, par exemple, on obtient des composés chromiques vert foncé qui se lavent très bien et qui séchés à 120° ont pour composition :



J'ai trouvé : Cr^2O^3 , 34.40; SO^3 , 53.35; H^2O (p. diff.), 12.25. (Théorie : 34.20, 53.72 et 12.08).



J'ai trouvé : Cr^2O^3 , 34.20; SO^3 53.50; H^2O (p. diff.), 12.30.

Les chiffres théoriques sont les mêmes que dans le cas précédent.

Nous avons vu plus haut que le sulfate violet, le sulfate vert et sulfochromate de chrome avaient le même rapport $\text{Cr}^2\text{O}^3 : \text{SO}^3 = 1 : 3$, mais n'étaient pas isomères, car ils ne renfermaient pas la même quantité d'eau de constitution. Entre le sulfochromate de chrome et les deux chromosulfochromates de chrome il y a, au contraire, isomérisie dans le sens le plus strict du mot, car la formule brute de tous les trois est $\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3, 3\text{H}^2\text{O}$, qu'ils ont une origine différente et que leur constitution n'est pas la même. Nous avons vu, en effet, qu'en remplaçant le chrome du radical basique par du fer, on avait pour le rapport $\text{Fe}^2\text{O}^3 : \text{Cr}^2\text{O}^3 = 1 : 3$ dans le sulfochromate 1 : 6 dans le chromosulfochromate et 2 : 9 dans le chromodisulfochromate. On voit ainsi à quel degré de complexité comparable à celle des corps organiques, peuvent arriver des composés que les conceptions classiques de la chimie minérale rangeraient, uniformément, parmi les sels neutres ou acides simples ou doubles du chrome.

Mais les corps que je viens de décrire n'épuisent pas la com-

plexité possible des combinaisons de l'oxyde de chrome avec l'acide sulfurique. Il est facile de produire des composés beaucoup plus compliqués encore et qui possèdent cependant des fonctions chimiques fort simples. Ces corps, depuis longtemps connus, se forment lorsqu'on traite l'acide chromique ou le sulfate de chrome, ou un sel de chrome à acide volatil par un grand excès d'acide sulfurique à une température supérieure à 200°. On voit alors la liqueur, d'abord verte, se décolorer de plus en plus, et il se dépose une poudre d'autant moins verte et d'autant plus jaune que l'acide sulfurique a été maintenu plus longtemps à une température plus élevée. Cette poudre a été analysée avec des résultats très contradictoires : anciennement, par Schrötter, Traube, Siewert; plus récemment, par M. Etard (1) et MM. Cross et Higgin (2). La plupart de ces savants ont trouvé que les rapports entre le chrome, l'acide sulfurique et l'eau étaient variables d'une préparation à l'autre; seuls, Schrötter et M. Etard ont admis sans réserve: le premier, la formule $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{SO}^3$; le second $(\text{Cr}^2\text{O}^3\text{SO}^3)^2\text{SO}^4\text{H}^2$. Mais Schrötter avait traité le corps par une solution de potasse qui ne le décompose que très incomplètement, et M. Etard, des trois éléments constitutants, n'a dosé que le chrome par calcination à une haute température. On n'est même pas d'accord sur le caractère de cette poudre que les uns décrivent comme verte, les autres comme jaune; elle serait tantôt complètement insoluble dans l'eau, tantôt plus ou moins soluble, tantôt amorphe, tantôt cristalline (Etard). On trouve même parfois chez un même auteur des faits qui se contredisent; c'est ainsi que M. Etard donne le corps comme insoluble et pourtant le lave avec de l'acide sulfurique, puis avec de l'acide acétique cristallisable, ce qui indique qu'il n'est pas lavable à l'eau.

Pour se faire une idée de la nature de ces corps singuliers, il faut commencer par étudier de plus près l'action de l'acide sulfurique en grand excès sur le sulfate de chrome. Si l'on chauffe le mélange à une température qui ne dépasse pas 150°, on voit se former bientôt un précipité gélatineux vert très clair. En décantant l'acide, on constate que ce précipité est entièrement soluble dans l'eau avec opalescence et peut être précipité de cette solution par un acide minéral quelconque. Ce corps qu'on peut facilement purifier par quelque dissolution et précipitation avec ClH à 10 0/0 est de l'acide *sulfochromique*. Si l'on continue à chauffer le mélange

(1) *Bull. Soc. chim.* (2), 1879, t. 31, p. 200.

(2) *J. London chem. Soc.*, 1882, t. 41, p. 119.

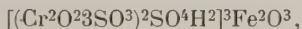
à des températures progressivement croissantes, jusqu'à 250°, le corps gélatineux vert clair, se transforme petit à petit en une poudre dense d'un jaune grisâtre, rose à chaud, verte à la lumière artificielle, entièrement soluble dans l'eau, quoique bien moins que l'acide sulfochromique.

Cette solution extrêmement laiteuse n'est plus verte, elle est d'un blanc sale, à réaction fortement acide, précipitable par les acides minéraux, par les sels métalliques, par la chaleur, comme l'acide sulfochromique lui-même. Enfin si l'on maintient pendant quelques temps la température au voisinage de 300°. Ce corps jaune grisâtre ne change plus d'aspect, mais devient partiellement insoluble dans l'eau. De cette observation il faut tirer deux conclusions intéressantes :

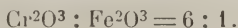
1° Le premier résultat de l'action de l'acide sulfurique sur le sulfate de chrome à chaud est la formation de l'acide sulfochromique ;

2° Le corps acide jaune grisâtre qui se forme vers 250°, dérive non du sulfate de chrome mais de l'acide sulfochromique.

Cela étant, il importait de voir ce que devenait l'acide sulfochromique pur et sec lorsqu'on le soumettait à l'action de la chaleur. Maintenu à 250°, il arrive lentement au bout de un jour ou deux à poids constant. Il est devenu jaune grisâtre. Il se dissout encore intégralement dans l'eau, mais sa solution n'est plus vert clair, elle est d'un blanc sale, elle est très acide se coagule par les acides, les sels métalliques, la chaleur. Le corps est donc, comme on voit par son aspect et ses caractères, identique au corps qu'on obtient en traitant à 250° le sulfate de chrome par l'acide sulfurique en excès. L'analyse conduit au rapport $\text{Cr}^{2}\text{O}^3 : \text{SO}^3 : \text{H}^2\text{O} = 1 : 3\frac{1}{2} : 2\frac{2}{3} = 6 : 21 : 4$; trouvé : Cr^{2}O^3 , 34.50 ; SO^3 , 62.81 ; H^2O (par. diff.), 2.69 — théorie : 34.50, 62.95, 2.70. Cette composition est extrêmement voisine de la formule de M. Etard $(\text{Cr}^{2}\text{O}^3 3\text{SO}^3)^2 \text{SO}^4 \text{H}^2$, qui exige 34.59, 63.38 et 2.03, et les différences tombent dans les limites des erreurs analytiques. Mais on peut démontrer d'une autre façon que le corps n'est nullement un sulfate plus ou moins acide de chrome. La formule de M. Etard renferme deux hydrogènes acides ; si donc on les remplace par un métal, le fer, par exemple, on doit avoir le composé :

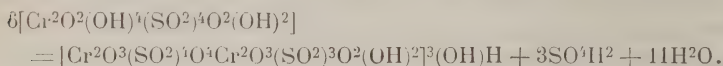


avec ou sans eau de constitution, donnant le rapport :



L'expérience ne confirme pas cette prévision et donne un tout autre résultat. Lorsqu'on précipite la solution par le perchlorure de fer, on obtient un précipité insoluble vert pâle qui se lave très bien, et dans lequel le rapport $\text{Cr}^2\text{O}^3 : \text{Fe}^2\text{O}^2 = 9 : 1$.

Il suit de là que l'acide sulfochromique chauffé à 250° se transforme intégralement en un corps qui est le premier anhydre d'un polymère de l'acide chromosulfochromique, d'après l'équation :

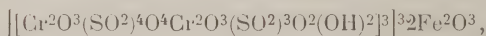


Ce qui correspond à une perte de 15.56 0/0; j'ai trouvé dans deux expériences 15.80 et 15.66.

Cet anhydride mis en présence de l'eau régénère l'acide :

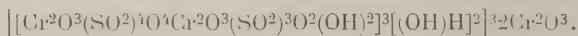


acide tétravalent qui donne un composé ferrique avec élimination d'eau :



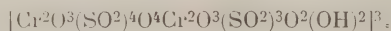
Séché à 250° il a donné : Cr^2O^3 , 33.47; Fe^2O^3 , 3.92; SO^3 , 60.76; H^2O (par diff.), 1.85 — théorie : 33.25, 3.87, 60.92, 1.96.

Le composé chromique, qu'on obtient en précipitant la solution de l'acide par un sel violet de chrome séché à 250° , a pour formule :



J'ai trouvé : Cr^2O^3 , 36.66; SO^3 , 60.15; H^2O (par. diff.), 3.19. Le calcul exige : 36.45, 60.32 et 3.23. Ce sel s'obtient plus simplement encore en faisant bouillir pendant quelques instants la solution de l'acide; elle se coagule, et l'on trouve dans la liqueur filtrée de l'acide sulfurique libre (trouvé : SO^3 , 9.69; théorie 10 0/0). C'est exactement le même mécanisme que celui de la transformation de l'acide sulfochromique en sulfochromate de chrome.

Mais on peut déshydrater davantage encore l'acide chromosulfochromique condensé. Si l'on chauffe son premier anhydride entre 300 - 350° , il perd encore 0.6 0/0 de son poids, ce qui correspond à 1 mol. d'eau (1 h. 0.67 0/0), ne change pas d'aspect, mais devient complètement insoluble dans l'eau et ne régénère plus l'acide. Il est alors :



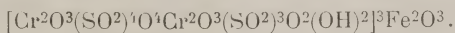
Trouvé : Cr^2O^3 , 34.73; SO^3 , 63.35; H^2O (par diff.), 1.92 —

théorie : 34.58, 63.38, 2.04. Cette formule en tant que composition centésimale est, comme on le voit, identique à la formule du sulfate acide de chrome de M. Etard ($\text{Cr}^2\text{O}^3\text{SO}^3$) $^2\text{SO}^4\text{H}^2$, corps dont il était bien difficile de concevoir la constitution.

Il restait à voir si les composés obtenus dans l'action d'un excès de SO^4H^2 sur le sulfate de chrome à température de 250-350° étaient identiques à ceux que nous venons d'obtenir en chauffant l'acide sulfochromique sec. De nombreuses analyses faites sur des préparations différentes ont montré que dans les deux cas les phénomènes sont de même ordre et les corps produits absolument semblables, à cela près que la déshydratation se produit plus lentement et plus difficilement au sein de l'acide sulfurique et qu'on n'obtient, en général, même au-dessus de 300°, qu'un mélange des deux anhydrides dans lequel le corps soluble domine.

Tous ces corps sont des types de substances colloïdes, comme l'acide sulfochromique dont ils dérivent directement. Contrairement à l'affirmation de M. Etard, ils ne présentent aucune trace de structure cristalline. Il est un autre point, très important pour le sujet qui m'occupe, sur lequel mes observations sont en désaccord avec celles de ce savant. M. Etard a préparé une série de corps de la formule générale $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^6\text{M}^2.\text{SO}^4\text{H}^2$ dans laquelle $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}$, en traitant à chaud un mélange équimoléculaire de deux sulfates par un grand excès d'acide sulfurique. Des composés de ce genre ne peuvent pas exister. Nous avons vu en effet, que le sulfate de chrome se transforme dans ces conditions en acide sulfochromique qui déplace l'acide sulfurique et fait le sulfochromate de fer que j'ai décrit plus haut. A une température plus élevée le sulfochromate se transforme en chromosulfochromate que j'ai également décrit, mais contrairement à ce qui arrive pour l'acide chromosulfochromique dans ces conditions, il ne se condense pas, il se déshydrate et l'on obtient en fin de compte un composé vert clair tout à fait insoluble dans l'eau.

Un mélange équimoléculaire des sulfates de chrome et de fer traité à 250° par un grand excès de SO^4H^2 m'a donné le corps :



J'ai trouvé : Cr^2O^3 , 32.71 ; Fe^2O^3 , 5.35 ; SO^3 , 60.00 ; H^2O (par diff.), 1.94 — théorie : 32.61, 5.69, 59.78, 1.92.

L'erreur de M. Etard paraît avoir une double cause. En premier lieu son procédé de purification était défectueux, il lavait le corps avec de l'acide sulfurique froid, puis de l'acide acétique glacial, et précipitait ainsi la totalité de ce qu'il avait mis dans la solution,

le sulfate ferrique étant complètement insoluble dans les acides sulfurique et acétique concentrés.

En second lieu son mode d'analyse qui consistait à peser le résultat de la calcination du corps à haute température, ne pouvait pas donner de résultat probants, car la quantité du résidu varie peu, le poids moléculaire de Cr^2O^3 étant à peu de chose près le même que celui de Fe^2O^3 .

Les dérivés que je viens de passer en revue et qui ne sont certainement pas les seuls qu'on puisse obtenir, montrent quel intérêt s'attache à l'étude de l'acide sulfochromique. Mais ce corps si singulier mérite de fixer l'attention par un autre côté. J'ai déjà dit incidemment que les sulfochromates de la *plupart* des métaux étaient insolubles. Je fais cette restriction, car si j'en ai examiné un grand nombre, je ne les ai pas vu tous. Ces composés sont d'autant plus stables et d'autant plus insolubles que la base est plus faible; c'est ainsi que les sulfochromates alcalins se décomposent facilement par les lavages, tandis que les sulfochromates des sesquioxides résistent d'une façon remarquable aussi bien à l'action de l'eau qu'à l'action de la chaleur. Mais si l'acide sulfochromique précipite les métaux de leurs solutions, il ne les précipite pas dans toutes leurs combinaisons solubles. C'est ainsi qu'il précipite le sulfate, le chlorure, le nitrate violets de chrome, et ne précipite ni le sulfate vert, ni l'oxalate violet incristallisable, il ne précipite pas davantage le chlorure de platine et d'or. Si l'on remarque que tous les composés non précipités sont manifestement des composés « complexes » puisque leurs éléments constitutants ne sont pas décelables par leurs réactifs ordinaires, on arrive à cette conclusion intéressante que l'acide sulfochromique ne fait de double échange qu'avec les sels normaux et peut, dès lors, servir de réactif pour reconnaître les combinaisons comparables aux alcools ou aux éthers. On peut donc dire d'une façon générale *qu'une combinaison dont le métal n'est pas précipité par l'acide sulfochromique est une combinaison complexe*. L'inverse de cette proposition n'est pas vrai et des corps incontestablement complexes peuvent être précipités, tels est le cas des oxalates d'alumine et de fer en tous points semblables à l'oxalate de chrome incristallisable. Cela tient sans nul doute à l'instabilité de ces combinaisons en présence d'un acide aussi puissant que l'acide sulfochromique.

Un intéressant exemple d'application de cette propriété de l'acide sulfochromique nous est fourni par les composés mercuriques. Les azotate et acéiate mercuriques sont intégralement précipi-

pités, le bichlorure et le bibromure ne le sont à aucun degré. Or ces composés sont anhydres, il se sont formés avec élimination d'eau et ne peuvent par conséquent pas être rangés dans la catégorie des sels normaux, tels que je les ai définis. On sait, du reste qu'ils présentent au point de vue de la chaleur de neutralisation, de la conductibilité électrique, de l'abaissement du point de congélation des anomalies que la théorie des ions n'a pu expliquer qu'au moyen d'une série de nouvelles hypothèses. Je ne fais, du reste, qu'indiquer très sommairement ici ce point particulier sur lequel je reviendrai prochainement en détail pour en tirer les conclusions qu'il me paraît comporter.

Il me faut dire maintenant quelques mots de l'analyse de tous ces corps, parce qu'elle présente des difficultés qu'il est utile de signaler; j'ai toujours opéré sur 2 portions distinctes d'un peu plus de 1 gramme chacune. L'une me servait à amener le corps, à poids constant à une température donnée et à doser par calcination le chrome ou le mélange $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Cette calcination doit être faite à très haute température pour être sûr que tout l'acide sulfurique a été chassé, précaution qu'on néglige souvent et qui peut fausser les résultats. La seconde portion était humectée de quelques gouttes d'eau et fondue avec NaOH du sodium au creuset d'argent; on ajoute alors par petites quantités du peroxyde de sodium bien pur; l'oxydation est très rapide sans que le creuset soit attaqué d'une façon appréciable. On filtre pour séparer le fer, s'il y en a, et les traces d'oxyde d'argent. Le fer est dissous dans ClH et précipité par l'ammoniaque. La liqueur filtrée est réduite par $\text{ClH} + \text{alcool}$ et l'on précipite par BaCl_2 . C'est ici la partie la plus délicate de l'opération, car le chlorure de baryum ne précipite que très difficilement l'acide sulfurique du sulfate vert de chrome, même à chaud et en présence de ClH . Il importe donc de chauffer très longtemps à une douce chaleur et de s'assurer que la liqueur filtrée ne précipite plus lorsqu'on la chauffe; on recueille souvent ainsi quelques centigrammes de sulfate de baryte. Moyennant ces précautions les résultats sont très exacts, et deux analyses donnent des chiffres très concordants, mais le dosage de l'acide sulfurique pêche cependant, en général, un peu par défaut.

Ce mémoire, qui a une longueur inusitée dans notre Bulletin, a cependant été condensé, autant que possible, peut-être même outre mesure, pour ne pas l'allonger encore. Ce double défaut lui enlève beaucoup de la clarté qu'exige un sujet aussi complexe et rebute le lecteur le mieux intentionné. Je crois donc bien faire en résumant brièvement les questions qu'il soulève et qu'il essaie de résoudre.

1° Lorsqu'un hydrate de sesquioxyde se combine à un acide pour former un *sel normal*, la combinaison a lieu sans élimination d'eau. Si une ou plusieurs molécules d'eau sont éliminées, le composé n'est plus un sel, mais un corps « complexe » ou, plus exactement un éther plus ou moins saturé, en tous points comparable aux éthers de la chimie organique. L'hydrate de sesquioxyde ne joue donc le rôle de base que lorsque les conditions de la réaction permettent le maintien de la totalité de ses hydroxyles et de ceux de l'acide qui se combine avec lui. Dans le cas contraire il devient un véritable alcool hexavalent semblable aux alcools polyatomiques du carbone. Sans entrer dans les détails d'une question qui est en dehors du sujet qui m'occupe, je puis dire que cette conception s'applique tout aussi bien à tous les autres hydroxydes et qu'il ne peut y avoir dès lors de sels normaux anhydres. On m'objectera sans doute l'existence de sels comme SO_4K^2 et NaCl , mais nous ne reconnaissons le caractère normal de ces composés que parce que leurs *solutions* font des doubles décompositions intégrales; or, rien ne démontre qu'une fois dissous ces corps ne soient à l'état de $(\text{KOH})_2\text{SO}_4\text{H}_2$ et $(\text{NaOH})\text{ClH}$. Je montrerai prochainement qu'une semblable supposition est confirmée par un grand nombre de faits chimiques et physiques et explique, très simplement beaucoup de phénomènes qu'on n'a pu interpréter qu'en imaginant une série d'hypothèses difficilement acceptables.

2° L'hydroxyde de chrome, outre la propriété générale que je viens de signaler, possède encore une propriété particulière qui donne à ses composés une allure très caractéristique. Il existe sous deux états différents qui se distinguent par leurs fonctions chimiques; il est tantôt $\text{Cr}^2(\text{OH})_6$ tantôt $\text{Cr}^2(\text{OH})_2(\text{OH})_4$. Sous sa première forme les six hydroxyles étant identiques il est base ou alcool, suivant que les conditions de l'expérience permettent la conservation de la totalité de l'eau ou en éliminent une partie. Sous sa seconde forme il est à la fois acide par deux de ses hydroxyles, base ou alcool par les quatre autres. Les composés de la première espèce, sels ou éthers, sont violets, sauf le cas où un halogène remplace quelques-uns des hydroxyles, comme dans le chlorure vert $\text{Cr}^2(\text{OH})_4\text{Cl}_2\text{ClH}$. L'oxyde régénéré de ce chlorure est, en effet, identique à celui du chlorure violet $\text{Cr}^2(\text{OH})_6\text{ClH}$. Les combinaisons de la seconde espèce qu'elles se fassent avec les bases (chromites) ou avec les acides, avec ou sans élimination d'eau, sont toujours vertes, sauf le cas où elles se polymérisent avec perte d'une portion de leurs hydroxyles et deviennent jaunes.

3° Les composés *violets* de chrome, lorsqu'ils sont normaux,

c'est-à-dire formés sans élimination d'eau, sont tous cristallisables y compris l'oxalate. Lorsque la combinaison s'est faite avec une perte d'eau, les composés deviennent anormaux, complexes et incristallisables. Les six hydroxyles de l'oxyde qui sont conservés dans ces composés et qui ont fonction alcoolique peuvent être remplacés par une, deux ou trois molécules d'un acide bivalent; c'est ainsi qu'on obtient ce qu'on a appelé les oxalates rouges et les oxalates bleus de chrome, sels d'un acide éther tout à fait analogues aux émétiques.

4° Les composés *verts* de chrome ne peuvent être normaux que lorsque l'hydroxyde est combiné à une molécule de monoxyde ou à deux molécules d'acide bivalent. De semblables composés qui, avec les idées admises, devraient être considérés dans le premier cas comme des sels acides, et dans le second comme des sels basiques sont, en réalité des composés parfaitement saturés. Si l'on introduit dans ces composés une troisième molécule d'acide, ce qui ne peut se faire qu'avec un acide fort, comme l'acide sulfurique, par exemple, on élimine nécessairement une molécule d'eau et l'on forme le *sulfate vert* de M. Recoura qui n'est plus un sel, mais un alcool complexe renfermant 6 hydroxyles, susceptibles d'être éthérifiés et de donner des éthers acides que M. Recoura a désignés sous le nom d'*acides chromosulfuriques*. Tous ces acides, en dehors des hydroxyles remplaçables par 1, 2 et 3 molécules de base *renferment de l'eau de constitution*, ce qui les distingue nettement des composés violets dans lesquels la totalité des hydroxyles finit par s'éliminer (oxalates bleus).

Dans les composés verts, en effet, il existe un groupement $\text{Cr}^2\text{O}(\text{OH})^2$ à fonction acide et qui ne peut, par conséquent, en aucune condition, jouer le rôle de base ou d'alcool.

5° Le premier terme des acides chromosulfuriques est un acide bivalent $[\text{Cr}^2\text{O}(\text{HO})^2(\text{OH})^2(\text{SO}^2)^4]\text{O}(\text{OH})^4(\text{OH})^2$ renfermant 4 hydroxyles irréductibles et commun à tous les termes de la série, 4 hydroxyles alcooliques dont le remplacement donne les termes suivants; et, enfin, 2 hydroxyles acides servant à la combinaison avec les bases. De ces trois groupes distincts, le groupe à fonction alcoolique est de beaucoup le plus mobile et peut être enlevé par l'action combinée de la chaleur et de l'acide sulfurique. On a ainsi un acide $\text{Cr}^2\text{O}^2(\text{OH})^2(\text{OH})^2(\text{SO}^2)^4\text{O}^2(\text{OH})^2$ de même valence mais de propriétés fort différentes: c'est l'acide *sulfochromique* de M. Recoura. Cet acide donne des précipités dans les solutions des combinaisons métalliques, lorsque ces combinaisons sont des sels; il ne précipite pas les métaux engagés dans des combinaisons

« complexes », c'est donc un précieux réactif permettant de reconnaître ces dernières. Le sel de chrome de cet acide présente le même rapport $\text{Cr}^2\text{O}^3 : \text{SO}^2 = 1 : 3$ que le sulfate vert et le sulfate violet. Mais ces trois corps ne sont nullement isomères, au sens qu'il faut donner à ce mot, car ils n'ont pas le même nombre de molécules d'eau de constitution.

6° L'acide sulfochromique qui est comparable à l'acide sulfurique, mais plus fort que lui, puisqu'il le déplace avec dégagement de chaleur, peut, dans certaines conditions, se combiner avec le sulfate vert de chrome qui est, comme je l'ai dit, un véritable alcool complexe. On obtient ainsi des acides *chromosulfochromiques* analogues aux acides *chromosulfuriques* de M. Recoura. Ils sont lentement, mais complètement solubles dans l'eau et donnent, comme l'acide sulfochromique qui entre dans leur constitution, des sels métalliques insolubles. Leurs sels de chrome sont isomères entre eux et isomères du sulfochromate de chrome car ils renferment tous le rapport $\text{Cr}^2\text{O}^3 : \text{SO}^2 : \text{H}^2\text{O} = 1 : 3 : 3$.

7° L'acide sulfochromique chauffé à 250° soit seul, soit en présence d'un grand excès de SO^4H^2 se transforme en un premier anhydride d'un acide chromosulfochromique condensé. Cet anhydride qui n'est plus vert, mais jaune, au contact de l'eau régénère l'acide et se dissout. Si la température a été portée plus haut à $300^\circ - 350^\circ$ on a le second anhydride absolument insoluble dans l'eau. Cet acide condensé donne une solution laiteuse d'un blanc sale, qui ne ressemble plus à aucune combinaison hydratée du chrome. Il est tétravalent et donne avec les métaux des composés insolubles comme les acides non condensés. C'est à ces corps de constitution très complexe, comme on voit, que M. Etard a donné la formule très simple $(\text{Cr}^2\text{O}^3 3\text{SO}^3)^2 \text{SO}^4\text{H}^2$, dont ils se rapprochent en effet, beaucoup par leur composition centésimale, mais qui ne rend aucun compte de leurs caractères propres et de leurs fonctions particulières, notamment de leur propriété de former des combinaisons

métalliques dans lesquelles le rapport $\text{Cr}^2\text{O}^3 : \overset{\text{H}}{\text{RO}} = 3 : 1$. Le sel chromique de cet acide n'est plus un isomère du sulfochromate et des chromosulfochromates, non seulement parce que la quantité d'eau y est moindre, mais encore parce que le rapport $\text{Cr}^2\text{O}^3 : \text{SO}^3$ y est différent (1 : 3,15).

8° De l'ensemble de ces faits ressort une double conclusion : la première, c'est que des composés minéraux, en apparence fort simples, peuvent avoir une constitution très compliquée, aussi compliquée que celle des combinaisons du carbone; la seconde,

c'est qu'il importe de modifier profondément les conceptions simplistes qui dominent encore la chimie inorganique et introduire la notion des multiples fonctions qui a été si féconde en chimie organique.

N° 123. — Sur la séparation de la glucine ;
par **M. G. WYROUBOFF.**

On sait quelles difficultés on éprouve lorsqu'on veut séparer la glucine de l'alumine et du fer qui l'accompagnent toujours dans l'émeraude, le principal minéral glucinifère, surtout s'il s'agit d'opérer sur des quantités un peu considérables de matière. Le carbonate d'ammoniaque dissout très lentement la glucine et finit par dissoudre un peu d'alumine si elle n'est pas condensée par la chaleur ou un séjour prolongé au contact de l'eau.

Tout récemment (1), en discutant un mémoire de MM. Rosenheim et Woge sur la valence du glucinium, j'ai été amené à examiner un certain nombre de ses composés. Parmi ces composés, il s'en est trouvé un, depuis fort longtemps connu, du reste, puisqu'il a été décrit par M. Debray dans sa thèse, qui est excessivement peu soluble et qui permet de précipiter du premier coup la presque totalité de la glucine. C'est l'oxalate $\text{Gl}^2\text{O}^3\cdot 6(\text{C}^2\text{O}^3)\cdot 3\text{K}^2\text{O}$. A 15°, 100 parties d'eau en dissolvent 1.4 parties et la solubilité augmente peu avec la température. Ce sel ne renfermant que 9.5 0/0 de Gl^2O^3 , il s'en suit que la solubilité de la glucine précipitée ainsi est de 1 0/00 environ.

Or, on sait que les oxalates de même formule renfermant $\text{Al}^2\text{O}^3, \text{Fe}^2\text{O}^3, \text{Cr}^2\text{O}^3$ se dissolvent à la température ordinaire dans 2 ou 3 fois leur poids d'eau.

Il y a là, comme on voit, un moyen de séparation sinon quantitatif, du moins très approximatif, et, en tous cas, extrêmement rapide. J'ai essayé de l'appliquer au traitement de l'émeraude de Limoges, qui contient, d'après l'analyse de M. Lebeau, environ 14 0/0 de glucine, et j'ai pu en extraire un peu plus de 9 0/0 parfaitement exempt de alumine et de fer. Il suffit d'attaquer le minéral par la potasse, d'éliminer la silice par les procédés habituels, d'évaporer à petit volume la solution des chlorures et d'ajouter une solution concentrée de bioxalate de potasse. Il se dépose, au bout de quelque temps, un précipité cristallin qu'on peut recueillir sur un filtre et laver avec un peu d'eau. Le sel, très peu soluble

(1) *Bull. Soc. min.*, 1902, t. 25.

dans l'eau, se dissout facilement dans les acides faibles : c'est pour cela qu'on en perd beaucoup, car dans la double décomposition il se dégage nécessairement de l'acide chlorhydrique qui reste dans la liqueur. Peut-être faudrait-il neutraliser exactement par un alcali ou ajouter de l'acétate de soude pour avoir de meilleurs rendements, mais je n'ai pas poussé plus loin cette étude qui n'entrerait pas dans le cadre de mon travail, et je ne signale aujourd'hui ce procédé de séparation que parce qu'il me paraît mériter l'attention de ceux qui s'intéresseraient aux combinaisons si peu connues encore de la glucine.

N° 124. — Sur une réaction colorée des sels d'uranium et de l'eau oxygénée ; par M. J. ALOY.

Les réactions colorées des sels d'uranium sont peu nombreuses. La précipitation des sels uraniques par la potasse et la dissolution ultérieure du précipité par les carbonates alcalins, fournit une liqueur jaune peu caractéristique. Quant à l'action du ferrocyanure de potassium, elle donne un précipité de couleur variable suivant les conditions de l'expérience. Comme la précédente, cette réaction ne s'applique, du reste, qu'aux solutions des sels au maximum et elle est entièrement masquée par la présence de nombreux métaux et en particulier par des traces de fer.

La méthode que je vais indiquer permet, au contraire, de caractériser très rapidement l'uranium.

En ajoutant à un composé du métal, de l'eau oxygénée puis du carbonate de potassium solide ou en solution très concentrée, l'on obtient une solution qui présente une très belle coloration rouge.

Cette méthode est très générale, elle s'applique non seulement aux sels jaunes, mais aux composés uraneux et même aux oxydes anhydres. Toutefois il est préférable dans ce dernier cas de transformer au préalable l'oxyde en nitrate par l'action de l'acide azotique. En outre, cette réaction réussit en présence des métaux dont les sels donnent, par le carbonate de potassium, un précipité insoluble dans un excès de carbonate, ce qui est le cas général.

Le bicarbonate de potassium ne peut remplacer le carbonate neutre et donne, dans les mêmes conditions, une liqueur jaune qui devient rouge quand on la chauffe.

On peut augmenter la sensibilité de la méthode, en utilisant la propriété du composé rouge, d'être insoluble dans l'alcool. Si à la solution rouge obtenue, comme je l'ai indiqué, l'on ajoute deux ou

trois fois son volume d'alcool fort, l'on obtient un précipité rouge qui se rassemble rapidement au fond du vase où l'on opère.

La même réaction permet de rechercher l'eau oxygénée. On traite un sel soluble uranique, l'azotate par exemple, par du carbonate de potassium employé en quantité suffisante pour dissoudre le précipité qui se forme tout d'abord. L'addition d'eau oxygénée à cette dissolution développe une belle coloration rouge. Si l'on veut déceler des traces d'eau oxygénée, il vaut mieux opérer autrement et faire une solution de nitrate uranique dans l'alcool à 95°, puis ajouter quelques gouttes du liquide à étudier et des cristaux de carbonate. En présence d'eau oxygénée il se forme soit un précipité rouge, soit une liqueur rouge qui se rassemblent au fond du liquide.

La réaction que j'ai fait connaître se produit en deux phases. Dans la première, l'eau oxygénée transforme le composé d'uranium en hydrate peruranique blanc : dans la seconde, cet hydrate est décomposé par le carbonate alcalin. On sait, depuis les travaux de Fairley et les recherches plus récentes de Mélikoff et Pissarjewsky, que l'action simultanée de l'eau oxygénée et des alcalis sur les sels uraniques, donne naissance à des peruranates jaunes insolubles dans l'alcool. En opérant avec des solutions très diluées de soude en présence d'alcool, Fairley obtint une huile rouge qu'il considéra comme un peruranate mixte d'uranium et de sodium. J'ai répété l'expérience de Fairley en opérant autant que possible à l'abri de l'eau ; pour cela j'ai traité une solution de nitrate dans l'éther par de l'eau oxygénée riche, puis par une solution alcoolique de soude. Dans ces conditions j'ai obtenu un précipité rouge semblable à celui qui se produit par l'action du carbonate de potassium.

Ces corps rouges sont constitués par des précipités lourds qui adhèrent très fortement aux parois des vases dans lesquels ils sont formés. Ils sont très instables et perdent rapidement une partie de leur oxygène à la température ordinaire. Ils sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool et l'éther. J'ai essayé d'utiliser leur insolubilité dans l'alcool, pour les séparer sous forme définie mais sans y parvenir, car la dissolution dans l'eau et la précipitation par l'alcool s'accompagnent d'une décomposition partielle des composés, qui perdent de l'oxygène ainsi que leur coloration rouge primitive. Néanmoins en remplaçant les traitements à l'eau et à l'alcool ordinaire par des traitements à l'alcool méthylique, j'ai réussi à préparer des combinaisons rouges peroxydées de l'uranium d'apparence cristalline, dont je poursuis l'étude.

N° 125. — Action de l'ammoniaque sur le chlorure de benzyle et conditions de formation de la benzylamine ; par M. René DHOMMÉE.

La réaction classique d'un éther à hydracide sur l'ammoniaque donne le plus souvent d'une manière directe, un sel d'amine primaire avec de faibles quantités de sels d'alcalis secondaires et tertiaires ; dans certaines circonstances cependant, ces derniers se produisent abondamment et même parfois en quantité prédominante. Il m'a paru utile d'étudier de plus près sur quelques exemples, les conditions qui déterminent la direction imprimée à la réaction.

L'action de l'ammoniaque sur le chlorure de benzyle, ordinairement utilisée pour préparer la benzylamine s'effectue dans les circonstances particulières dont il s'agit ici ; d'après Cannizaro (1) et Limpricht (2) elle fournit en réalité la benzylamine en plus faible proportion que la dibenzylamine et la tribenzylamine. Mason (3) a obtenu un meilleur rendement en benzylamine (25 0/0 du chlorure de benzyle), mais toujours avec prépondérance des deux autres bases (dibenzylamine 30 0/0, tribenzylamine 6 0/0). J'ai suivi dans mes expériences le mode de dosage suivant. Il est au début identique à celui de Mason. Le produit de la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure de benzyle, réalisée dans des conditions variées, est évaporé à sec. On reprend le résidu par l'eau. La tribenzylamine est la partie insoluble dans l'eau. Le liquide filtré, légèrement acidulé par l'acide chlorhydrique, est concentré puis traité par un excès de potasse.

La benzylamine et la dibenzylamine ainsi mises en liberté sont recueillies par agitation avec l'éther. Il m'a paru avantageux d'utiliser ici une réaction indiquée par Seelig (4). Elle consiste à faire passer du gaz carbonique sec dans la solution éthérée, préalablement desséchée par la potasse. La benzylamine seule est précipitée à l'état de carbonate acide que l'on pèse. La solution filtrée, débarrassée de l'éther par évaporation donne la dibenzylamine.

Dans les expériences comparatives qui suivent, j'ai opéré sur

(1) CANNIZARO, *Liebig's Ann.*, supp., t. 4, p. 24.

(2) LIMPRICHT, *Liebig's Ann.*, t. 144, p. 305.

(3) MASON, *Chem. Soc.*, t. 63, p. 1313.

(4) SEELIG, *D. ch. G.*, t. 23, p. 2971

10 gr. de chlorure de benzyle et la durée du contact a été de cinq jours en général.

1° *Nature du dissolvant.* — L'influence de la nature du dissolvant se manifeste dans deux sens.

a) *Fonction chimique.* — La réaction n'a pas lieu dans le pentane du commerce, le benzène, le toluène, le xylène, l'éther, l'acétone, dissolvants dans lesquels le chlorure de benzyle est soluble et l'ammoniaque peu soluble. Cependant ce dernier était en quantité suffisante pour la réaction. Elle est très lente dans l'eau ; après cinq jours d'agitation mécanique du mélange de chlorure de benzyle et d'eau ammoniacale il restait encore 7^{gr},33 de chlorure de benzyle non décomposé ; elle est beaucoup plus rapide dans l'alcool.

Le volume du dissolvant était égal à 1000 cc. ($T = 15^{\circ}$).

Dissolvant.	AzH ³ .	Benzyl-amine.	Dibenzyl-amine.	Tribenzyl-amine.
	^{gr}	^{gr}	^{gr}	^{gr}
Eau	170,0	1,51	0,67	0,00
Alcool à 95°	70,5	3,33	0,83	0,20

b) *Poids moléculaire.* — Le poids d'AzH³ était de 54 gr. et le volume de l'alcool de 1000 cc. ($T = 15^{\circ}$).

Alcool.	Benzyl-amine.	Dibenzyl-amine.	Tribenzyl-amine.	Chlorure de benzyle détruit.
	^{gr}	^{gr}	^{gr}	^{gr}
Amylique	1,38	2,30	4,08	9,92
Isobutylique	1,04	2,50	3,42	8,96
Éthylique	2,56	1,19	0,31	4,94
Méthylique	1,27	1,19	0,08	3,12

D'après le poids de chlorure de benzyle transformé en amines, la réaction est beaucoup plus complète dans les alcools de poids moléculaire élevé que dans l'alcool méthylique. Cela est contraire au principe énoncé par Menschutkin (1) : « Le milieu devient de plus en plus désavantageux pour la rapidité de la réaction lorsque le poids moléculaire augmente. » Pour le démontrer il s'est servi du tableau suivant relatif à la combinaison de la triéthylamine avec l'iodure d'éthyle. K désigne la vitesse de la réaction, la combinaison s'effectuant avec une vitesse égale à 1 dans une solution d'hexane.

Alcool.	K.
Méthylique CH ³ OH	286,6
Éthylique C ² H ⁵ OH	203,3
Isobutylique C ⁴ H ⁹ OH	143,8

(1) MENSCHUTKIN, *Zeit. physik. Ch.*, t. 6, p. 41.

Il est donc indiscutable que le poids moléculaire du dissolvant influence fortement la rapidité d'une réaction chimique; mais lorsque le poids moléculaire augmente le milieu devient plus ou moins favorable suivant la réaction étudiée.

Le rendement en benzylamine étant maximum dans l'alcool éthylique, je m'en suis servi comme dissolvant dans les expériences suivantes :

2° *Richesse du dissolvant alcoolique.* — Le poids d'ammoniaque était de 86^{gr},4 et le volume de l'alcool de 1000 cc. (T=15°).

Dugré de l'alcool.	Benzylamine.	Dibenzylamine.	Tribenzylamine.
	^{gr}	^{gr}	^{gr}
95°.....	3,54	0,72	0,15
60°.....	3,51	2,22	0,08

A partir d'une concentration suffisante la richesse de l'alcool n'exerce aucune action sur la formation de benzylamine. L'alcool à 60° est favorable à la production de dibenzylamine et celui à 95° à celle de tribenzylamine.

3° *Température.* — Le volume de l'alcool à 60° était de 500 cc. et le poids d'ammoniaque de 50 gr.

Durée de l'expérience.	Température.	Benzyl- amine.	Dibenzyl- amine.	Tribenzyl- amine.
		^{gr}	^{gr}	
5 jours.....	15°	2,97	2,28	traces
24 heures.....	400	2,00	3,10	traces

La benzylamine se forme mieux à froid qu'à chaud. L'inverse a lieu pour la dibenzylamine.

4° *Proportion du dissolvant pour un même poids d'ammoniaque.* — Le poids d'ammoniaque était de 35^{gr}, 25. (T=15°).

Alcool à 95°.	Benzylamine.	Dibenzylamine.	Tribenzylamine.
	^{gr}	^{gr}	^{gr}
500 ^{cc}	2,33	1,86	0,90
1000 ^{cc}	2,07	1,20	1,60
1500 ^{cc}	2,30	1,28	0,73

La dilution exerce peu d'influence sur les proportions des produits formés.

5° *Proportion d'ammoniaque pour un même volume du dissolvant.* — Le volume de l'alcool à 60° était de 1000 cc. (T=15°).

AzH ³ .	Benzylamine.	Dibenzylamine.	Tribenzylamine.
	^{gr}	^{gr}	^{gr}
25 grammes.....	1,94	2,26	0,50
50 —	2,97	2,28	traces
100 —	3,98	1,66	traces

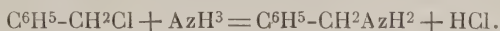
L'augmentation de la quantité d'ammoniaque fait croître le rendement en benzylamine et diminue celui de tribenzylamine. Le rendement en dibenzylamine est maximum pour 50 gr. d' AzH^3 .

6° *Ammoniaque et dissolvant variant dans la même proportion.* — 10 cc. d'alcool à 95° contiennent 0^{gr}705 d' AzH^3 . ($T = 15^\circ$).

Volume.		AzH^3 .		Benzyl- amine.	Dibenzyl- amine.	Tribenzyl- amine.
$4 \times 10 = 40^{\text{cc}}$		$4 \times 0,705 =$	2,82 ^{gr}	0,42 ^{gr}	0,48 ^{gr}	5,24 ^{gr}
10 = 100	10	=	7,05	0,66	2,15	3,09
50 = 500	50	=	35,25	2,33	1,86	0,90
100 = 1000	100	=	70,5	3,33	0,83	0,20
150 = 1500	150	=	105,75	4,23	0,64	0,11
300 = 3000	300	=	211,5	4,45	1,68	0,00

L'alcool et l'ammoniaque variant simultanément donnent les mêmes résultats que précédemment. L'alcool étant saturé d'ammoniaque le volume n'intervient que pour en mettre une plus grande quantité en réaction. A mesure que celle-ci augmente, les proportions des produits formés varient; la benzylamine augmente et la tribenzylamine diminue. La première expérience est une préparation de tribenzylamine et la dernière une préparation de benzylamine. Le rendement en dibenzylamine passe par un maximum pour 7^{gr},05 d'ammoniaque mis en expérience.

De toutes ces expériences il résulte que la benzylamine se forme surtout en présence d'un grand excès d'ammoniaque. J'ai pu ainsi obtenir un rendement en benzylamine de 44,5 0/0 du chlorure de benzyle ou de 52,5 0/0 de la formule théorique



Mais pour l'obtenir 30 litres d'alcool à 95° saturé d' AzH^3 ont été mis en expérience. Il est préférable de se contenter d'un rendement un peu plus faible (42,6 0/0 du chlorure de benzyle) et de n'employer que 15 litres d'alcool. La richesse alcoolique du dissolvant n'intervenant pas dans la réaction l'alcool pourra être pris à 60°. Il dissoudra plus d'ammoniaque que l'alcool à 95°. La proportion de benzylamine obtenue restera cependant la même, le rendement variant peu, près de son maximum.

En résumé, les conditions les plus avantageuses pour préparer la benzylamine sont donc de laisser cinq jours à la température ordinaire 100 gr. de chlorure de benzyle dissous dans 15 litres d'alcool à 60° saturé d'ammoniaque.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Jungfleisch.)

N° 126. — Sur quelques sels de benzylamine;
par M. René DHOMMÉE.

Les sels de benzylamine suivants s'obtiennent en mélangeant des solutions de benzylamine et de l'acide correspondant, les quantités étant déterminées au moyen des formules théoriques et le dissolvant étant de l'alcool dans le cas du benzoate et de l'eau dans les autres.

Azotate de benzylamine $C^6H^5 \cdot CH^2AzH^2 \cdot AzO^3H$. — Tablettes hexagonales, incolores, fondant à 136° .

Théorie pour $C^7H^{10}O^3Az^2$: Az, 16,47 — trouvé : Az, 16,95.

Solubilité à 19° : eau, 28^{gr},6 de sel dissous dans 100 cc. ; alcool à 95 cent., 20^{gr},7. Insoluble dans l'éther ordinaire et se décompose dans l'acétone.

Sulfate acide de benzylamine $C^6H^5CH^2AzH^2, SO^4H^2$. — Belles aiguilles incolores fondant à 93° .

Théorie pour $C^7H^{11}O^4AzS$: S, 16,09 ; Az, 6,82 — trouvé : S, 15,57 ; Az, 6,69.

Solubilité à 19° : eau, 60^{gr},6 ; acétone, 32^{gr},4 ; alcool, 26 gr. Insoluble dans l'éther.

Borate de benzylamine $(C^6H^5 - CH^2AzH^2, 2B^2O^3)^2 + 3H^2O$. — Petites tablettes incolores se décomposant sans fondre au-dessous de 200° .

Théorie pour $C^7H^9Az + 2B^2O^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$: H^2O , 9,85 — trouvé, H^2O , 9,76.

Théorie pour $C^7H^9Az, 2B^2O^3$: Az, 5,66 — trouvé : Az, 5,31.

Solubilité à 19° : eau : 12^{gr},2 ; alcool, 1^{gr},9 ; acétone, 0^{gr},54. Insoluble dans l'éther.

Chromateneutre de benzylamine $(C^6H^5, CH^2AzH^2)^2CrO^3 + 2H^2O$. — Belles tablettes jaune d'or ne fondant pas et se décomposant vers 60° .

Théorie pour $2C^7H^9Az + CrO^3 + 2H^2O$: Cr, 14,97 ; Az, 7,98 — trouvé : Cr, 15,11 ; Az, 8,19.

Solubilité à 19° : eau, 4^{gr},99. Insoluble dans l'éther, se décompose dans l'acétone et dans l'alcool.

Oxalate neutre de benzylamine $(C^6H^5, CH^2AzH^2)^2C^2O^4H^2$. — Prismes incolores fondant à 195° .

Théorie pour $2C^7H^9Az, C^2O^4H^2$: $C^2O^4H^2$, 29,60 ; Az, 9,21 — trouvé : $C^2O^4H^2$, 29,32 ; Az, 9,69.

Solubilité à 15° : eau, 7^{gr},39 ; alcool, 0^{gr},05. — Insoluble dans l'éther et dans l'acétone.

Benzoate de benzylamine $C^6H^5CH^2AzH^2, C^6H^5CO^2H$. — Fines aiguilles incolores, fondant à 132-134°.

Théorie pour $C^{14}H^{15}O^2Az$: Az, 6,15 — trouvé : Az, 6,32.

Solubilité à 19° : alcool, 8^{gr},76 ; éther, 0^{gr},2 ; eau, 0^{gr},03. — Se décompose dans l'acétone.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Jungfleisch.)

N° 127. — Préparation et essais de nitration de quelques dérivés du p.-sulfochlorure de toluène (1) ; par MM. Frédéric REVERDIN et Pierre CRÉPIEUX.

A l'occasion de recherches qui ont été publiées précédemment (2), nous avons observé que la toluène-p.-sulfone-anilide se comporte à la nitration autrement que l'acétanilide, en ce sens qu'elle fournit immédiatement, même par l'action de l'acide nitrique de $D=1,34$, un *dérivé dinitré*. Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'examiner à ce point de vue d'autres dérivés du p.-sulfochlorure de toluène avec des amines et des phénols ; c'est dans ce but que nous avons préparé les dérivés des trois toluidines, de la diphenylamine, du phénol et des trois crésols ; le dérivé de la p.-toluidine seul était déjà connu.

Toluène-4-sulfone-2-toluide $C^6H^4 \cdot CH^3 \cdot SO^2 \cdot AzH \cdot C^6H^4 \cdot CH^3$. —
(1) (4) (2) (1)

Ce composé a été obtenu soit en faisant réagir le p.-sulfochlorure de toluène en solution dans l'éther sur une solution de chlorhydrate d'o.-toluidine, en présence de carbonate de soude, soit en mélangeant le p.-sulfochlorure de toluène avec une demi-partie de pyridine et ajoutant à ce mélange de l'o.-toluidine.

Dans ce dernier cas la masse s'échauffe fortement, on laisse refroidir et on ajoute de l'eau qui provoque la séparation du produit de la réaction sous forme solide. En le faisant cristalliser dans l'acide acétique étendu, on obtient la *toluène-p.-sulfone-o.-toluide* en aiguilles blanches, F. 108°. Elle est facilement soluble à froid dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le benzène, l'acétone et le sulfure de carbone, difficilement soluble dans la ligroïne. Elle cristallise le mieux dans l'acide acétique ou dans l'alcool étendus, ainsi que dans un mélange de benzène et de ligroïne.

Analyses. — (I) Subst., 0^{gr},1728 ; CO^2 , 0^{gr},4050 ; H^2O , 0^{gr},0928 ; (II) subst., 0^{gr},2095 ; Az, 10^{cc},8 (11°, 734 mm.) — soit en centièmes,

(1) Une grande partie de ces recherches ont été faites avec la collaboration de M. le Dr G. Dörr, auquel nous exprimons tous nos remerciements.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1901, t. 25, p. 1044.

calculé pour $C^{14}H^{15}O^2AzS$: C, 64.36; H, 5.74; Az, 5.36 — trouvé : C, 63.92; H, 5.96; Az, 5.93.

Nitration de la toluène-p.-sulfone-o.-toluide. — Lorsqu'on nitre le dérivé ci-dessus au moyen d'un mélange d'acide nitrique de $D=1,51$ et d'acide acétique, à basse température et dans les conditions indiquées par Lellmann et Würthner (1), ainsi que par nous-mêmes (2), pour la nitration de l'o.-acétoluide, on obtient comme produit principal un *dérivé mononitré* qui correspond à la formule $C^6H^4 \underset{(1)}{CH^3} \cdot SO^2AzH \cdot C^6H^3 \underset{(4)}{AzO^2} \cdot \underset{(2)}{CH^3}$ et cristallise dans l'acide acétique étendu, en belles aiguilles légèrement jaunes, F. 174°.

Analyse. — Subst. 0^{gr}, 2220; Az, 18^{cc}, 8 (13°, 733 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^{14}H^{14}O^4SAz^2$: Az, 9.15 — trouvé : Az, 9.65.

Ce dérivé possède bien la constitution indiquée ci-dessus, car il fournit par saponification, au moyen de l'acide sulfurique concentré et à froid, la *mononitrotoluidine* $C^6H^3 \cdot CH^3 \cdot AzH^2 \cdot AzO^2$ 1.2.5, qui cristallise dans l'alcool étendu en feuillets jaunes, F. 129-130°. On a retiré en outre, des eaux-mères de la cristallisation du dérivé mononitré ci-dessus, un mélange d'un dérivé mononitré et d'un dérivé dinitré, qui a fourni par saponification, au moyen de l'acide sulfurique concentré la *mononitrotoluidine* $C^6H^3 \cdot CH^3 \cdot AzH^2 \cdot AzO^2$ 1.2.3 (F. 97°) et la *dinitrotoluidine* $C^6H^2CH^3AzH^2 \cdot AzO^2 \cdot AzO^2$ 1.2.3.5 (F 208-209°). Ces deux produits ont été séparés l'un de l'autre par distillation à la vapeur d'eau, le premier distillant facilement, tandis que le second ne distille pas.

D'après les essais comparatifs de nitration que nous avons effectués avec l'o.-acétoluide et avec la toluène-p.-sulfone-o.-toluide, il paraît résulter que l'on obtient dans la nitration de la première, un mélange des dérivés mononitrés correspondants aux nitrotoluidines 1.2.3 et 1.2.5, tandis que dans la nitration de la seconde, on obtient principalement le dérivé de la nitrotoluidine 1.2.5, ainsi que de petites quantités des dérivés de la nitrotoluidine 1.2.3 et de la dinitrotoluidine 1.2.3.5.

Toluène-4-sulfone-4-toluide $C^6H^4 \cdot CH^3 \cdot SO^2 \cdot AzH \cdot C^6H^4 \underset{(1)}{CH^3}$. —

Ce dérivé, déjà décrit par Müller et Wiesinger (3) a été préparé en faisant réagir le p.-sulfochlorure de toluène sur la p.-toluidine en présence de pyridine. Il fond à 117° et fournit par nitration, en

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1886, t. 45, p. 917.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1900, t. 24, p. 834.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 1880, t. 34, p. 276.

solution acétique et à froid, au moyen de l'acide nitrique de $D=1,518$, un *dérivé mononitré*, F. $145-146^{\circ}$, qui nous a donné par saponification au moyen de l'acide sulfurique concentré, la *3-nitro-4-toluidine*, en cristaux rouges, F. 114° . Il s'était donc formé le dérivé $C^6H^4 \cdot CH^3 \cdot SO^2 \cdot AzH \cdot AzO^2 \cdot C^6H^3 \cdot CH^3$ de constitution analogue au produit de la réaction de l'acide nitrique sur l'acéto-p.-toluide.

Toluène-4-sulfone-3-toluide. $C^6H^4 \cdot CH^3 \cdot SO^2 \cdot HAz \cdot C^6H^4 \cdot CH^3$.
(1) (4) (4) (3) (1)

— Préparée de la même manière que les précédentes elle n'en diffère pas sensiblement par ses propriétés et fond à 114° .

Toluène-4-sulfone-diphénylamide $C^6H^4 \cdot CH^3 \cdot SO^2 \cdot Az \cdot C^6H^5 \cdot C^6H^5$.
(1) (4)

— Ce produit peut être obtenu en chauffant au bain d'huile vers 150° un mélange de p.-sulfochlorure de toluène et de diphénylamine, mais il se produit en même temps, dans ce cas, une matière colorante bleue et des produits résineux. En ajoutant au mélange, une quantité de carbonate de soude en poudre, égale à la quantité de sulfochlorure, on évite en partie, la formation de ces produits secondaires et l'on peut plus facilement isoler du produit de la réaction un composé pur. Mais, on y arrive avec la plus grande facilité en faisant réagir le p.-sulfochlorure de toluène sur la diphénylamine en présence de pyridine. On obtient alors, avec un très bon rendement, un produit qui peut être purifié par une seule cristallisation dans l'alcool ou dans l'acide acétique.

On mélange, par ex., 20 gr. de p.-sulfochlorure de toluène avec 10 cc. de pyridine, puis on y introduit en remuant 18 gr. de diphénylamine et on chauffe pendant $3/4$ d'heure au bain-marie. Le produit de la réaction, qui se concrète par le refroidissement est trituré à froid, avec de l'alcool pour éliminer la pyridine; on le filtre et on obtient ainsi une substance qui, purifiée par une seule cristallisation dans l'acide acétique étendu ou dans l'alcool, est en belles aiguilles blanches, F. 141° . La toluène-sulfone-diphénylamide est très soluble à froid dans le chloroforme, le benzène, le sulfure de carbone, peu soluble dans l'alcool froid, facilement soluble à chaud; elle n'est saponifiée ni par les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus, ni par la potasse alcoolique après une ébullition de 2 heures; elle l'est en revanche par l'acide sulfurique concentré, à froid.

Analyses. — (I) Subst, $0^{sr}, 1698$; Az, $6^{cc}, 6$ (22° , 738 mm.); (II) Subst. $0^{sr}, 2058$; Az, 8^{cc} . (16° , 738 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^{19}H^{17}O^2AzS$: Az, 4.33 — trouvé: Az, 4.27; 4.40.

Lorsqu'on nitre la toluène-p.-sulfone-diphénylamide en solution acétique, au moyen de l'acide nitrique de $D=1,518$, en laissant monter la température pendant l'introduction de l'acide nitrique jusque vers 50° , puis en chauffant ensuite une heure au bain-marie, on obtient un mélange de deux dérivés dinitrés, dont l'un moins soluble dans l'acétone et l'acide acétique dilué a été isolé et purifié par cristallisation; il est en feuillets nacrés, F. $167-168^{\circ}$ et donne par saponification la *p.-dinitrodiphénylamine*.

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}}, 1843$; Az, $16^{\text{cc}}, 6$ (14° , 736 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^{19}H^{15}O^6Az^3S$: Az, 10.17 — trouvé : Az, 10.26.

Le mélange ci-dessus, saponifié par l'acide sulfurique concentré, fournit un corps rouge et un corps jaune. Le premier a été caractérisé, comme correspondant par ses propriétés à une *dinitrodiphénylamine*, F. 216° , déjà décrit par Nietzki, Witt et Lellmann (1) et dont la constitution a été établie plus tard par Nietzki et Baur (2) comme étant celle d'une *o.-p.-dinitrodiphénylamine*.

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}}, 1364$; Az, $19^{\text{cc}}, 5$ (12° , 738 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^{12}H^9O^4Az^3$: Az, 16.22 — trouvé : Az, 16.47.

Le second composé, corps jaune. F. 214° , a été identifié avec la *p.-dinitrodiphénylamine* également connue.

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}}, 1652$; Az, $24^{\text{cc}}, 2$ (12° , 742 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^{12}H^9O^4Az^3$: Az, 16.22 — trouvé : Az, 16.98.

Tandis que Lellmann avait obtenu en nitrant la benzoyldiphénylamine un mélange, renfermant à peu près parties égales des dérivés nitrés ortho-para et di-para, nous avons observé qu'il se forme dans la nitration de la toluène-p.-sulfone-diphénylamide le dérivé di-para en quantité prépondérante. La différence dans les rendements réciproques des deux isomères, est encore plus sensible si l'on opère la nitration de la toluène-sulfone-diphénylamide en introduisant cette substance réduite en poudre, dans 6 parties d'acide nitrique de $D=1,34$ et portant le mélange pendant quelques minutes seulement à l'ébullition. Dans ces conditions on obtient un dérivé qui, après saponification, paraît constitué principalement par la *p.-dinitrodiphénylamine*.

(1) WITT, *Bull. Soc. chim.*, 1878, t. 31, p. 465. — NIETZKI et WITT, *ibid.*, 1880, t. 34, p. 273. — LELLMANN, *ibid.*, 1882, t. 38, p. 226.

(2) NIETZKI et BAUR, *Bull. Soc. chim.*, 1896, t. 46, p. 385.

*Ethers toluène-sulfoniques et o.-nitrotoluène-p.-sulfoniques
du phénol et des crésols.*

Ces éthers ont tous été obtenus de la même manière, c'est-à-dire en ajoutant à une solution du phénol ou des crésols dans une quantité égale de pyridine la quantité calculée des sulfochlorures. Le mélange s'échauffe, on le verse dans l'eau au bout de quelque temps, puis on fait cristalliser le produit de la réaction dans l'alcool; tous ces éthers sont solubles à chaud dans l'alcool et la ligroïne, facilement solubles à froid dans l'acétone, le benzène, l'éther, le chloroforme et l'acide acétique cristallisable.

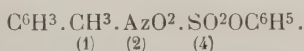
Ether toluène-p.-sulfonique du phénol $\text{C}^6\text{H}^4\text{.CH}^3\text{.SO}^2\text{.OC}^6\text{H}^5$.
(1) (4)

— Aiguilles blanches, F. 95-96°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}.2072; CO², 0^{gr}.4778; H²O, 0^{gr}.0943 — soit en centièmes, calculé pour C¹³H¹²O³S : C, 62.90; H, 4.84 — trouvé : C, 62.89; H, 5.05.

Lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique de D = 1,48 sur cet éther, à basse température, il se forme presque exclusivement l'éther toluène-p.-sulfonique du p.-nitrophénol, F. 98°, déjà décrit par Bamberger et Rising (1).

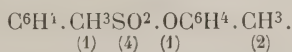
Ether toluène-o.-nitro-p.-sulfonique du phénol



— Aiguilles blanches, F. 59-60°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}.3165; Az, 13^{cc}.4; (17°, 743 mm.) — soit en centièmes, calculé pour C¹³H¹¹O⁵AzS : Az, 4.77 — trouvé : Az, 4.80.

Ether toluène-p.-sulfonique de l'o.-crésol



— Longues aiguilles blanches, F. 54-55°.

Plusieurs analyses faites avec ce dérivé ont toujours donné un chiffre trop faible pour le carbone, la substance étant sans doute difficile à brûler ou retenant énergiquement une impureté; le dosage du soufre ainsi que les résultats obtenus dans la nitration et qui sont consignés ci-dessous, ne laissent cependant aucun doute sur la constitution de l'éther en question.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1901, t. 26, p. 541.

L'analyse la meilleure a donné les résultats suivants :

(I) Subst., 0^{gr},2930; CO², 0^{gr},6820; H²O, 0^{gr},1422 — soit en centièmes, calculé pour C¹⁴H¹⁴O³S : C, 64.12; H, 5.34 — trouvé : C, 63.48; H, 5.39.

(II) Subst., 0^{gr},2794; BaSO⁴, 0^{gr},2564 — soit en centièmes, calculé : S, 12.21 — trouvé : S, 12.61.

Lorsqu'on nitre l'éther ci-dessus au moyen de l'acide nitrique de D=1,48, à une température ne dépassant pas 3 à 4°, on obtient un mélange de dérivés mono et dinitrés; on n'a pu isoler de ce mélange, après l'avoir saponifié au moyen de la potasse alcoolique, qu'un seul produit, qui a été identifié avec le *nitrocrésol* C⁶H³.CH³.OH.AzO² 1.2.6, caractérisé par son point de fusion 142 à 143°, sa saveur sucrée intense et sa forme cristalline. Les autres produits de la nitration n'ont pas pu être identifiés.

En nitrant au moyen d'un acide plus concentré de D=1,518 à 25° environ et abandonnant le mélange pendant une à deux heures à 30°, on obtient après cristallisation, un produit homogène, F. 108-109°, correspondant à l'*éther toluène-p.-sulfonique du dinitrocrésol* C⁶H⁴CH³.SO².OC⁶H²CH³AzO²AzO².

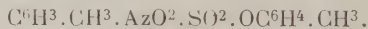
(1) (4) (2) (1) (3) (5)

Analyse. — Subst., 0^{gr},2812; Az, 21 cc. (15°, 721 mm.) — soit en centièmes, calculé pour C¹⁴H¹²O⁷SAz² : Az, 7.95 — trouvé : Az, 8.29.

Ce dérivé a fourni par saponification au moyen de la potasse alcoolique le *dinitrocrésol* C⁶H².CH³.OH.AzO².AzO² 1.2.3.5, déjà connu, qui cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles jaunes, F. 85-86°. Il se forme dans ce cas le dérivé correspondant à celui qu'on obtient en nitrant l'éther éthylique de l'o.-crésol (1).

L'*éther toluène-p.-sulfonique du m.-crésol* ainsi que celui du *p.-crésol* cristallisent en aiguilles blanches; le premier fond à 51°, le second à 69-70°.

Ether toluène-o.-nitro-p.-sulfonique de l'o.-crésol



(1) (2) (4) (1) (2)

— Aiguilles blanches, F. 68-69°.

Les éthers correspondants du *m* et du *p.-crésol* cristallisent aussi en aiguilles blanches, F. 63-64° et 95°.

Analyse du dérivé para. — Subst., 0^{gr},2860; Az, 12cc. (8°, 735 mm.) — soit en centièmes, calculé pour C¹⁴H¹³O⁵AzS : Az, 4.56 — trouvé : Az, 4.90.

N° 128. — Sur les combinaisons du tétrazoditolylsulfite de sodium avec les amines aromatiques et les phénols, et leur transformation en colorants azoïques; par MM. A. SEYEWETZ et BIOT.

En faisant réagir le tétrazoditolylsulfite de sodium sur l'éthyl- β -naphtylamine, l'un de nous a obtenu une combinaison cristallisée non colorante pouvant être transformée sous l'action de la lumière ou par ébullition prolongée avec l'alcool en une matière colorante azoïque (1).

En remplaçant l'éthyl- β -naphtylamine par diverses amines aromatiques, nous sommes arrivés à préparer avec le tétrazoditolylsulfite de sodium une série de combinaisons cristallisées douées de propriétés comparables entre elles.

Par contre, dans des conditions analogues, les phénols ne nous ont pas paru susceptibles de former des combinaisons.

*Combinaisons du tétrazoditolylsulfite de sodium
avec les amines.*

1° *Ethyl- α -naphtylamine.* — En mélangeant des solutions aqueuses saturées à froid de tétrazoditolylsulfite de sodium et de chlorhydrate d'éthyl- α -naphtylamine, il se précipite une huile brunâtre qui, après quelques heures, se prend en masse cristalline brune. Cette huile peut être immédiatement transformée en un magma cristallin en l'agitant quelques instants avec une petite quantité d'alcool froid. Le produit brut est purifié par cristallisation dans l'eau alcoolique au $\frac{1}{3}$.

On obtient le maximum de rendement par l'emploi de 2 molécules d'amine pour 1 molécule de tétrazosulfite.

Propriétés. — Petites aiguilles brun clair, se décomposant sans fondre vers 160° , très peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool froid, assez solubles dans l'alcool chaud; insolubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme. Par ébullition prolongée avec les acides étendus, la combinaison se décompose peu à peu avec dégagement d'acide sulfureux. Les alcalis précipitent à froid sa solution dans l'eau ou l'alcool, en donnant un sel alcalin peu soluble dans ces réactifs. A l'ébullition les alcalis libèrent l' α -éthyl-naphtylamine et régénèrent le tétrazosulfite alcalin.

(1) SEYEWETZ et BLANC, *Comptes rendus*, 1901.

Du papier imprégné d'une solution de cette combinaison et séché dans l'obscurité se colore très rapidement en rouge intense sous l'action de la lumière. La solution alcoolique maintenue à l'ébullition dans l'obscurité se colore peu à peu en rouge foncé en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux. Nous avons identifié le colorant ainsi obtenu à la matière colorante azoïque résultant de l'action du tétrazoditolyle sur l' α -éthyl-naphtylamine.

2° *Combinaisons avec l' α et la β -naphtylamine.* — Les naphtylamines α et β réagissent dans des conditions analogues à celles de leurs dérivés éthylés sur le tétrazoditolylsulfite de sodium pour donner naissance à des substances jaunes, amorphes. Après purification par dissolution dans l'eau alcoolique au 1/3, ces composés se déposent sous forme de cristaux microscopiques jaune clair.

Leurs propriétés sont tout à fait comparables à celles des substances obtenues avec les éthyl-naphtylamines. Pourtant les alcalis ne précipitent pas, comme dans le cas de ces dernières, leurs solutions aqueuses ou alcooliques. Ils augmentent au contraire la solubilité de ces combinaisons dans l'eau. Les solutions orangées que l'on obtient ainsi peuvent être reprécipitées par les acides. A chaud les alcalis dissocient la combinaison et on régénère ainsi la naphtylamine et le tétrazosulfite alcalin.

Des papiers imprégnés des solutions de ces substances et séchés dans l'obscurité se colorent rapidement en rouge sous l'action de la lumière. Les solutions alcooliques maintenues plusieurs heures à l'ébullition dans l'obscurité se colorent peu à peu en rouge et dégagent de l'acide sulfureux. Ces matières colorantes ont été identifiées aux couleurs azoïques provenant de l'action des naphtylamines sur le tétrazoditolyle.

3° *Combinaisons avec l'aniline et l'orthotoluidine.* — Nous avons constaté que l'aniline et l'orthotoluidine se comportent vis à vis du tétrazoditolylsulfite de soude comme les naphtylamines.

Ces amines donnent naissance à des combinaisons qui, recristallisées dans l'eau alcoolique, se présentent en paillettes jaune clair brillantes, pour l'aniline, et en petites aiguilles brun rouge pour l'orthotoluidine. Leurs propriétés sont analogues à celles que nous avons décrites pour les combinaisons avec les naphtylamines.

L'action de la lumière donne naissance à des colorants jaunes identiques à ceux que l'on obtient en faisant réagir directement l'aniline ou la toluidine sur le tétrazoditolyle.

4° *Combinaison avec la paraphénylènediamine.* — Pour vérifier comment se comportent les diamines, nous avons expérimenté

seulement sur l'une d'elles, la p.-phénylènediamine, et nous avons constaté qu'elle réagit sur le tétrazoditolylsulfite de soude dans les mêmes conditions que les monamines. Le produit de la réaction est une poudre jaune verdâtre qui se comporte vis à vis des différents réactifs et de la lumière, comme les combinaisons précédemment décrites.

Constitution de ces combinaisons.

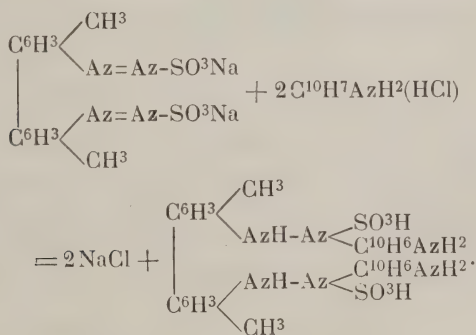
Nous avons vu que ces substances se dédoublent en amines et en tétrazosulfite alcalin par ébullition prolongée avec les alcalis; de plus on obtient le rendement maximum dans leur préparation par l'emploi de deux molécules d'amine pour une de tétrazoditolylsulfite. Ces faits permettent de supposer qu'il s'agit de combinaisons assez simples provenant de l'action de deux molécules d'amine sur une molécule de dérivé tétrazosulfuré.

Nous avons écarté l'hypothèse d'un dérivé diazoamidé, car ces substances ne dégagent pas d'azote par ébullition avec l'eau acidulée, et, comme nous le verrons plus loin, elles sont diazotables.

On peut expliquer leur caractère non colorant en admettant la migration d'un H sur l'azote [pour former un dérivé hydrazinique.

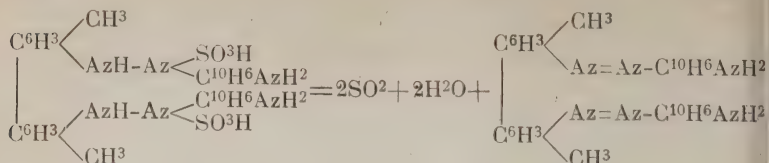
Comme elles ne renferment plus de sodium, cet élément a dû s'éliminer avec l'acide combiné à l'amine. On retrouve, en effet, ce sel de sodium dans les eaux mères.

On pourrait donc représenter la réaction pour l'une quelconque de ces amines, l' α -naphtylamine par exemple, par l'équation :



La transformation du dérivé hydrazinique instable en colorant azoïque stable qui se produit sous l'action de la lumière ou par ébullition prolongée avec l'alcool et le dégagement de gaz

sulfureux qui l'accompagne peuvent être expliqués par l'équation ci-dessous :



Diazotation. — Pour prouver dans ces combinaisons la présence du groupe amidogène nous avons essayé de les diazoter. Nous avons reconnu que les composés dans lesquels le résidu diazoïque a pu se souder en para relativement au groupe AzH^2 de l'amine réagissante sont seuls diazotables. Ainsi les combinaisons avec l' α -naphtylamine, avec l'alinine et l'orthotoluidine nous ont donné des diazoïques pouvant former avec les phénols ou les amines de nouvelles matières colorantes, présentant d'ailleurs peu d'intérêt.

Composition centésimale. — Nous avons confirmé l'hypothèse que nous avons faite sur la constitution de ces substances, par le dosage du soufre et de l'azote.

Combinaison de l' α -naphtylamine avec le tétrazoditolylsulfite de sodium.

		Calculé pour la formule
		$ \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \swarrow \text{CH}^3 \\ \searrow \text{AzH-Az} \end{array} \\ \\ \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \swarrow \text{CH}^3 \\ \searrow \text{AzH-Az} \end{array} \end{array} \begin{array}{l} \begin{array}{l} \text{SO}^3\text{H} \\ \text{C}^{10}\text{H}^6\text{AzH}^2 \\ \text{C}^{10}\text{H}^6\text{AzH}^2 \\ \text{SO}^3\text{H} \end{array} $
	Trouvé.	
Azote 0/0.....	12.29	12.28
Soufre 0/0.....	9.90	9.35

Combinaison de l'aniline avec le tétrazoditolylsulfite de sodium.

		Calculé pour la formule
		$ \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \swarrow \text{CH}^3 \\ \searrow \text{AzH-Az} \end{array} \\ \\ \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \swarrow \text{CH}^3 \\ \searrow \text{AzH-Az} \end{array} \end{array} \begin{array}{l} \begin{array}{l} \text{SO}^3\text{H} \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^2 \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^2 \\ \text{SO}^3\text{H} \end{array} $
	Trouvé.	
Azote 0/0.....	14.38	14.75

Combinaison de la p.-phénylènediamine avec le tétrazoditolylsulfite de sodium.

		Calculé pour la formule
		$ \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \swarrow \text{CH}^3 \\ \searrow \text{AzH-Az} \end{array} \\ \\ \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \swarrow \text{CH}^3 \\ \searrow \text{AzH-Az} \end{array} \end{array} \begin{array}{l} \begin{array}{l} \text{SO}^3\text{H} \\ \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \swarrow \text{AzH}^2 \\ \searrow \text{AzH}^2 \end{array} \\ \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \swarrow \text{AzH}^2 \\ \searrow \text{AzH}^2 \end{array} \\ \text{SO}^3\text{H} \end{array} $
	Trouvé.	
Azote 0/0.....	18.05	18.18

Dans ces deux dernières combinaisons nous n'avons pas dosé le soufre, la teneur en azote étant suffisamment caractéristique.

Action des phénols.

Le mélange des divers phénols en solution alcaline avec le tétrazoditolylsulfite de sodium se transformant en matière colorante azoïque quand on le soumet à l'action de la lumière, nous avons pensé qu'il pouvait se former dans ce cas, comme pour les amines, des combinaisons intermédiaires.

Il ne nous a pas été possible d'isoler ces combinaisons quelles que soient les conditions où nous nous soyons placés, (milieu aqueux ou alcoolique). Dans tous nos essais nous n'avons jamais obtenu que des mélanges où l'on pouvait facilement séparer les composants par leurs dissolvants propres.

Les phénols expérimentés ont été les suivants : phénol ordinaire, naphthols α et β , résorcine, hydroquinone, pyrocatechine, pyrogallol, anisol et naphthol.

N° 129. — Sur quelques dérivés de l'anthraquinone obtenus à l'aide des aloïnes; par M. E. LÉGER.

Les travaux de Stenhouse (1) qui obtint l'acide chrysammique au moyen de l'aloïne de l'aloès des Barbades, de Liebermann seul (2) ou avec Giesel (3) qui rattachèrent cet acide à l'anthraquinone, de A. Tschirch (4) et de Esterle (5) qui transformèrent la barbaloïne impure en une émodine montrent bien que cette barbaloïne est un dérivé de l'anthraquinone.

Les recherches auxquelles je me suis livré m'ont conduit à la même conclusion. Dans ces recherches, j'ai fait usage d'un réactif, le bioxyde de sodium, qui m'a permis de scinder la molécule des aloïnes ou de leurs produits halogénés en deux fractions : la première étant constituée par des dérivés anthraquinoniques, la deuxième par un sucre de la famille des pentoses, et d'autres corps non examinés.

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, 1851, t. 77, p. 208.

(2) *D. ch. G.*, t. 41, p. 1611; t. 42, p. 182.

(3) *Ibid.*, 1875, p. 975.

(4) *Berichte d. d. Pharm. Gesell.*, t. 8, p. 174.

(5) *Arch. d. Pharm.*, 1899, p. 81.

Je me bornerai actuellement à l'étude des dérivés anthraquinoniques.

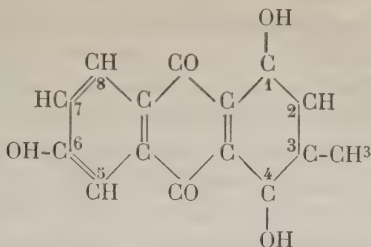
Action de Na^2O^2 sur la barbaloine et l'isobarbaloine. — Dans 200 cc. d'eau placée dans une capsule chauffée sur le B.-M. à 80-85°, on dissout 6 gr. d'aloïne. On projette, par fractions, dans la solution jaune 15 gr. de Na^2O^2 . Une réaction vive se déclare et le liquide prend une coloration d'abord brune puis rouge foncé. L'opération doit être conduite rapidement. Aussitôt que le dégagement d'oxygène produit par les dernières fractions de Na^2O^2 a cessé, on refroidit rapidement et on sursature par HCl. On fait quatre opérations semblables et on réunit les produits. Après 12 heures de repos, on recueille le précipité gélatineux rouge brun, on le lave et on le laisse sécher à l'air. Par la dessiccation, ce précipité diminue considérablement de volume, il prend l'aspect d'une matière brune avec reflets jaune mordoré. Ce produit, finement pulvérisé est épuisé au toluène bouillant qui n'en dissout qu'une partie, laissant comme résidu une poussière noire. La solution toluénique, jaune orangé, fournit des cristaux quand elle a été convenablement concentrée. Pour les purifier, on les dissout dans l'alcool méthylique bouillant (environ 1 lit.); on ajoute du noir animal lavé, et on chauffe le tout à reflux pendant 20 minutes. On filtre, on distille les 2/3 de l'alcool et on abandonne à la cristallisation.

Le produit se dépose en aiguilles jaune orangé, brillantes, anhydres, présentant tous les caractères de l'aloémodine de MM. Tschirch et Cœsterle (*loc. cit.*). Rendement 9 0/0.

L'isobarbaloine se conduit de même et donne le même produit qui fond, dans le premier cas à 224°,5-225°,5 et dans le second à 224° (corrigé). Il est toujours anhydre. L'analyse a donné, trouvé: C, 66.39, 66.17 et 66.25; H, 3.80, 3.92 et 3.38 — Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{10}\text{O}^5$: C, 66.67; H, 3.70. La dernière analyse est celle du dérivé fourni par l'isobarbaloine.

Ce corps présente la composition d'une trioxyméthylantraquinone. Cependant M. Cœsterle n'a obtenu qu'un dérivé diacétylé en le traitant par l'anhydride acétique. Il était donc intéressant de rechercher si le corps examiné renfermait 2 ou 3 OH. Je me suis adressé pour cela, non pas au corps lui-même, mais à son dérivé tétrachloré, afin d'avoir à observer de plus grandes différences dans les résultats analytiques. Ce dernier donne un éther triacétique, ce qui établit l'existence de 3 OH dans sa molécule et, par suite, dans celle de l'émodine non chlorée. On peut donc repré-

senter le produit d'oxydation des aloïnes par la formule suivante :



La position des groupes substitués n'est pas établie avec une certitude absolue, cependant deux des OH (1-6) doivent occuper les mêmes positions que dans la chrysasine qui est un dérivé des aloïnes. Je nommerai ce corps *méthylisoxychrysasine*, car il ne dérive pas de l'oxychrysasine déjà connue. Cette dernière se formant par oxydation soit de la chrysasine (OH en 1-6) soit de l'anthrurufine (OH en 1-5) doit avoir ses trois OH dans les positions 1-5-6.

Chauffé avec la poussière de zinc, le corps examiné se change en un carbure que l'on fait cristalliser dans l'alcool d'où il se dépose en lamelles blanc jaunâtre, fusibles à 204-206° (corrigé). Une nouvelle cristallisation dans l'acide acétique glacial élève le point de fusion à 208°,7 (corrigé). Ce carbure, oxydé par CrO_3 , a fourni un produit se déposant du benzène où il est fort peu soluble, en petits cristaux à peine colorés, solubles à chaud, pour la plus grande partie, dans l'eau ammoniacale, d'où HCl le sépare. Ce produit, chauffé brusquement dans un tube, se transforme en anthraquinone fusible à 273°. Le carbure primitif est donc le β ou 2-méthylanthracène et son produit d'oxydation l'acide anthraquinone carbonique. Par suite, le produit d'oxydation des deux aloïnes est bien une trioxyméthylanthraquinone.

Action de Na_2O_2 sur la chlorobarbaloïne et la chlorisobarbaloïne. — 10 gr. d'aloïne chlorée sont dissous à l'aide d'un peu de soude dans 400 cc. d'eau contenue dans une capsule chauffée sur le B.-M. On projette peu à peu dans le liquide chaud 50 gr. de Na_2O_2 . L'addition du réactif oxydant est faite d'abord assez rapidement, puis on ralentit et on attend pour ajouter de nouveau bioxyde que l'action se soit calmée, c'est-à-dire que l'effervescence ait cessé et que la mousse soit tombée. L'opération doit durer 8 heures. Tout d'abord le liquide jaune se fonce, puis sa teinte redevient plus claire et enfin passe au rouge. Il est nécessaire de

maintenir la concentration du liquide par des additions convenables d'eau chaude. L'opération terminée, le liquide est rouge foncé et renferme un précipité rouge. Sans s'occuper de ce précipité, on laisse refroidir et on acidule par un mélange refroidi de P.E. d'eau et de SO^4H^2 . Pendant l'addition d'acide, on doit éviter un trop grand échauffement du liquide, sans quoi le précipité au lieu de se déposer sous forme pulvérulente prendrait un aspect poisseux. Après 12 heures, on recueille le précipité brun rougeâtre, on le lave modérément et on le laisse sécher à l'air. On purifie le produit comme la méthylisoxychryasmine, c'est-à-dire en le faisant cristalliser successivement dans le toluène et dans l'alcool méthylique, cette dernière solution étant mise à digérer avec du noir animal lavé. Après concentration convenable, la solution méthylalcoolique laisse déposer, en refroidissant, de longues et belles aiguilles, légères, brillantes, rouge orangé très vif, se feutrant facilement. Rendement 25 0/0 du poids de la chlorobarbaloïne. Ce corps qui constitue la *méthylisoxychryasmine tétrachlorée* $\text{C}^{15}\text{H}^6\text{Cl}^4\text{O}^5$ cristallise avec une molécule d'eau. Il a donné à l'analyse après dessiccation à $125-130^\circ$, trouvé : C, 44.19 et 44.09 ; H, 1.98 et 2.05 ; Cl, 34.53 et 34.38 ; eau de crist., 4.30, 4.14, 5.17 et 5.16 — Calculé : C, 44.12 ; H, 1.47 ; Cl, 34.80 ; eau de crist. 4.22.

Les premières analyses ont été faites avec le produit d'oxydation de la barbaloïne chlorée, les dernières avec celui de l'oxydation de l'isobarbaloïne chlorée. Dans le premier cas, le point de fusion est de $229-231^\circ$ (corrigé) ; dans le second de $228-230^\circ$ (corrigé). Il y a donc identité entre les deux produits. Les 4 atomes de chlore, stables en présence des alcalis, ne peuvent occuper que les 4 positions restées libres dans la formule précédente soit 2, 5, 7, 8. Ce sont aussi, vraisemblablement, celles des 4 AzO^2 dans l'acide chrysammique.

Triacétylméthylisoxychryasmine tétrachlorée



— L'éthérification de la méthylisoxychryasmine tétrachlorée par les chlorures d'acides est extrêmement lente. Pour la réaliser, on chauffe en tube scellé à $120-125^\circ$ pendant 100 heures 2 gr. de matière avec un mélange d'anhydride acétique 25 cc. et de chlorure d'acétyle 10 cc. La matière ne se dissout à aucun moment ; mais, peu à peu, sa couleur rouge vif disparaît pour faire place à une coloration jaune citron. Il est nécessaire d'agiter 3 ou 4 fois le mélange pendant la durée du chauffage. Après réaction, le tube s'ouvre sans pression. Le produit cristallin jaune est dilué avec

de l'éther absolu, essoré, lavé à l'éther et séché à l'air. Pour le purifier, on en dissout 2 gr. dans 150 cc. de chloroforme bouillant, on filtre, on porte de nouveau à l'ébullition et on ajoute 300 cc. d'acétone préalablement chauffée à 56-58°. Le mélange reste un instant limpide, puis ne tarde pas à se troubler en laissant déposer de longues et fines aiguilles d'un jaune très pâle, répondant à la formule ci-dessus. L'analyse a donné, trouvé : C, 46.67 ; H, 2.86 ; Cl, 26.63 — Calculé, C, 47.19 ; H, 2.24 ; Cl, 26.59.

Ce composé est anhydre, il fond à 270-271° (corrigé). Il se saponifie avec la plus grande facilité. C'est ainsi que si l'on ajoute une seule goutte d' AzH_3 à 10 cc. de la solution dans le mélange chloroforme-acétone, cette solution jaune citron devient immédiatement rouge. Les solutions alcooliques ne peuvent être distillées sans que le produit subisse une décomposition partielle, ce que l'on reconnaît à la coloration plus ou moins rouge des cristaux déposés. Il est même impossible de substituer l'alcool à l'acétone dans le mélange chloroformique. L'analyse d'un produit ainsi obtenu a donné pour le chlore 27.22 et 27.40, ce qui correspond à une perte d'acétyle. Du reste, ce dérivé est insoluble ou presque insoluble dans la plupart des liquides organiques. Son meilleur dissolvant est le chloroforme d'où il peut cristalliser, mais les cristaux obtenus ne sont pas purs. Un produit ainsi cristallisé a donné pour le chlore 27.82 au lieu de 26.59. Par pulvérisation, ce corps s'électrise très fortement, ce qui rend cette opération très pénible, la matière adhérant fortement au pilon.

Action de Na_2O^2 sur la bromobarbaloïne et la bromisobarbaloïne. — Pour 12 gr. d'aloïne bromée, on emploie 800 cc. d'eau et 50 gr. de Na_2O^2 . L'opération se conduit comme avec les dérivés chlorés ; même temps de réaction, même méthode de purification. La bromobarbaloïne donne ainsi un corps qui, cristallisé de l'alcool méthylique, forme des aiguilles rouge cinabre. Le rendement, extrêmement faible, ne dépasse pas 1,25 0/0. Ce corps est facilement soluble dans le toluène bouillant, peu soluble dans l'alcool méthylique. Il fond à 264-266° (corrigé) et donne à l'analyse, trouvé : Br, 53.30 — Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^6\text{Br}^4\text{O}^5$: Br, 54.61.

L'isobarbaloïne bromée donne un corps analogue. Cependant, sa teneur en brome est plus faible Br, 51.46. Le point de fusion est également plus bas à 252° (corrigé). Le déficit en brome peut provenir de deux causes : 1° L'action du liquide alcalin chaud peut enlever une partie du brome, le composé bromé pouvant être moins stable que le composé chloré correspondant ; 2° Les aloïnes bromées ne seraient pas des corps homogènes, mais des mélanges

d'aloïnes tribromées et d'aloïnes tétrabromées. Cette dernière explication est surtout applicable à l'isobarbaloïne bromée qui renferme souvent moins de brome que ne l'exige la théorie pour le dérivé tétrabromé. La barbaloïne tétrabromée, plus facile à obtenir pure, grâce à la très grande différence de solubilité dans l'alcool des deux dérivés tri et tétrabromés fournit, comme on l'a vu, un corps qui donne à l'analyse des nombres plus satisfaisants. En s'appuyant sur les analogies, il est légitime de penser que les dérivés obtenus à l'aide des deux aloïnes bromées seraient identiques s'il était possible de les obtenir à l'état de pureté.

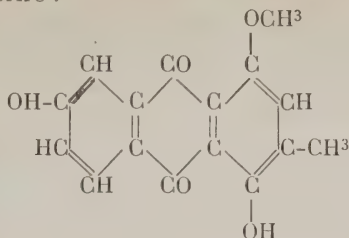
Dans un prochain mémoire, je montrerai que les deux aloïnes dont il vient d'être question ne peuvent plus être représentées par la formule $C^{16}H^{16}O^7$ adoptée jusqu'ici, mais bien par la suivante $C^{21}H^{20}O^9$ ce qui en fait des isomères de la franguline.

N° 130. — Sur la production de dérivés de l'anthraquinone au moyen des aloïnes de l'aloès de Natal; par M. E. LÉGER.

Action du bioxyde de sodium sur la nataloïne et sur l'homonataloïne. — Ce réactif n'agit à froid sur aucune des deux aloïnes en solution alcaline. L'addition de HCl au liquide alcalin jaune en précipite les aloïnes inaltérées. Il n'en est plus de même à la température du B.-M.

Dans une capsule placée sur le B.-M., on introduit 250 cc. d'eau à 80-85° puis 5 gr. de nataloïne et quelques gouttes de lessive de soude. On ajoute alors peu à peu à la solution 25 gr. de Na_2O^2 de façon à ce que l'opération dure 1/2 heure. La solution d'aloïne, d'abord jaune, prend une coloration plus foncée. Après réaction, le liquide est devenu jaune orangé, vu en couche mince. On refroidit et on acidule par HCl. Il se forme un précipité floconneux jaune brun. On agite le liquide avec son volume d'éther qui s'empare du produit cherché en se colorant en jaune. La solution éthérée est distillée à sec. On fait quatre opérations semblables et l'on réunit les produits. On reprend par l'alcool méthylique bouillant et on laisse cristalliser. Les cristaux sont redissous à l'ébullition dans l'alcool méthylique. On ajoute du noir animal lavé et on fait bouillir le tout 15 à 20 minutes à reflux. On filtre. La solution convenablement concentrée par distillation fournit des aiguilles jaune orangé pâle, anhydres, très longues et très fines. L'homonataloïne donne le même corps. L'analyse conduit à la formule $C^{16}H^{12}O^5$. Trouvé : C, 67.10, 67.23 et 66.95 ; H, 4.32, 4.64 et 4.13 — calculé ; C, 67.60 ; H, 4.22.

La troisième analyse a été faite par combustion dans une nacelle dans un tube ouvert aux deux extrémités. La formule $C^{16}H^{12}O^5$ peut s'écrire :



La position des groupes substitués est indéterminée. Ce corps représente l'éther méthylque d'une trioxyméthylantraquinone. Je lui donnerai le nom provisoire de *méthylnataloëmodine*. Il est caractérisé par les deux réactions suivantes :

1° Une trace de matière placée dans une capsule de porcelaine est arrosée de 2 à 3 gouttes de SO^4H^2 concentré. Il se développe aussitôt une magnifique coloration violette.

2° Avec la lessive de soude on obtient une coloration rouge orangé.

La méthylnataloëmodine se dissout facilement dans le toluène ainsi que dans l'alcool méthylque. Elle se sublime en partie sans altération sous forme d'aiguilles jaunes qui présentent les mêmes réactions colorées que le produit non sublimé. Elle fond nettement à 238° (corr.). Ce point de fusion est le même, que le produit provienne de la nataloïne ou de l'homonataloïne.

Des corps de même nature ont déjà été trouvés dans le règne végétal, notamment par MM. Perkin et Hummel (1) qui ont retiré du *Ventilago madraspatana* (Rhamnées) un corps se comportant comme l'éther méthylque d'une émodine ; mais le produit obtenu par ces deux chimistes, fondant à 200° , était par cela même différent de celui qui dérive de la nataloïne et de son homologue.

Chauffée avec Zn en poussière, la méthylnataloëmodine donne un carbure se sublimant en lamelles minces brillantes avec reflets verdâtres dont la vapeur possède l'odeur de celle de l'anthracène. Ce carbure a été oxydé par l'acide chromique en solution acétique et le produit d'oxydation cristallisé dans le benzène.

Les cristaux presque incolores étaient en grande partie solubles dans AzH^3 dilué. Ces caractères sont ceux d'un acide anthra-

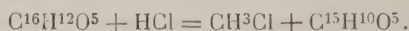
(1) *Chem. Soc.*, t. 65, p. 923.

quinone carbonique; ceci montre l'existence d'un noyau de méthylantracène dans la méthylnataloémodine.

Action de HCl sur la méthylnataloémodine. — Ce corps est chauffé 12 heures en tube scellé à 170° avec HCl concentré. La matière ne se dissout pas et change à peine d'aspect; cependant une réaction se produit. On reprend la matière, lavée à l'eau, par l'alcool méthylique bouillant qui la dissout bien.

Par refroidissement de la solution convenablement concentrée, on obtient des aiguilles rouge orangé foncé longues et minces se feutrant facilement. L'analyse conduit à la formule $C^{15}H^{10}O^5$. Trouvé : C, 66.89; H, 4.30 — calculé : C, 66.67; H, 3.70.

Ce corps s'est probablement formé selon l'équation :



Cependant la quantité de matière sur laquelle j'ai opéré (0^{gr}20) ne m'a pas permis d'observer le dégagement de CH^3Cl . D'autre part, le manque de produit et l'impossibilité où je me suis trouvé de me procurer la matière première : l'aloès de Natal, m'a empêché de contrôler les chiffres ci-dessus par une deuxième analyse. Quoi qu'il en soit, cette *nataloémodine* présente des propriétés nettement différentes de celles du produit qui lui a donné naissance. Elle fond à 220°5 au lieu de 238°. Elle donne avec SO^4H^2 une coloration rouge groseille et non violette et avec NaOH une coloration violette et non jaune orangé. Elle diffère donc de toutes les émodines connues. J'ajouterai qu'elle cristallise avec une molécule d'eau (trouvé, 6.79; calculé pour H^2O , 6.25).

Les résultats consignés dans cette note ne peuvent s'accorder avec les formules $C^{16}H^{18}O^7$ et $C^{15}H^{16}O^7$ admises jusqu'ici pour la nataloïne et pour l'homonataloïne. Les formules les plus simples qui, en même temps qu'elles correspondent très exactement aux analyses permettent d'expliquer les propriétés de ces deux aloïnes sont : $C^{23}H^{26}O^{10}$ pour la nataloïne et $C^{22}H^{24}O^{10}$ pour l'homonataloïne. Ce sont ces formules que nous adopterons dans la suite.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur la composition des hydrates de gaz ; de FORCRAND (*G. R.*, t. 134, p. 835 ; 14.4.1902). — L'auteur propose de déterminer la composition des hydrates de gaz de la façon suivante. — Dans la relation $\frac{Q}{T} = 30$ (*Voy. Bull.*, t. 25, p. 962 et 1058), Q est la chaleur de formation de l'hydrate solide à partir de l'eau solide et du gaz, T' est la temp. absolue pour laquelle l'hydrate a une tension de 760 mm., cette tension étant connue on peut déterminer Q . D'autre part la chaleur de formation Q' de l'hydrate à partir du gaz et de l'eau liquide est liée à Q par la relation $Q' = Q + n + 1430$ dans laquelle n est le nombre de moléc. d'eau combinées. On en déduit :

$$n = \frac{Q' - Q}{1430}.$$

On peut encore obtenir n par un deuxième procédé. On a : $Q = L + S + q$, ($L + S$) étant la chaleur de solidification de la moléc. gazeuse et q étant donné par la relation $\frac{9}{1000} = \frac{T' - T}{D}$ dans laquelle T est la temp. absolue d'ébullition du gaz et D l'équivalent thermique de la vaporisation (33°,33 en moyenne), T ayant la même signification que ci-dessus. On a donc finalement :

$$Q' = L + S + n \times 1430 + \frac{T' - T}{D} \times 1000,$$

d'où l'on tire n . Dans ces formules, Q' et $L + S$ peuvent être mesurés directement, T' est obtenu au moyen des courbes de dissociation, T est généralement connu ou peut être calculé par les tensions de vapeur.

R. MARQUIS.

Composition de l'hydrate de chlore ; de FORCRAND (*G. R.*, t. 134, p. 991 ; 28.4.1902). — Par l'application des méthodes précédentes l'auteur trouve que l'hydrate de chlore a la composition $\text{Cl} + 7\text{H}^2\text{O}$.

R. MARQUIS.

Comparaisons entre les propriétés de l'hydrogène sélénié et celles de l'hydrogène sulfuré; de FORCRAND et FONZES-DIACON (*C. R.*, t. 134, p. 281; 3.2.1902). — L'hydrogène sulfuré fond à -80° et bout à -61° sous 773 mm. Sa densité est de 0.86 à son point d'ébullition. Sa chaleur de volatilisation moléculaire, calculée au moyen des tensions de vapeur observées par Regnault est $4^{\text{cal}},23$. Le tableau suivant rassemble les constantes de H^2S et H^2Se et en permet la comparaison :

		H^2S .	H^2Se .
T	temp. absolue d'ébullition sous 760 ^{mm}	211°,4	231°
T_c	temp. critique.....	373°,2	410°
$\frac{T}{T_c}$		0.566	0.564
P_c	pression critique en atmosphères.....	92.00	91.00
T_f	température absolue de fusion.....	187°	209°
D	densité liquide au point d'ébullition.....	0.86	2.12
$\frac{PM}{D}$	volume moléculaire liquide.....	39.53	38.11
L	chaleur de volatilisation ou de liquéfaction...	4230 ^{cal}	4740 ^{cal}
$\frac{L}{T}$	(relation de Trouton).....	20.01	20.52
C	chaleur de formation de l'hydrate.....	16340 ^{cal}	16820 ^{cal}
t	temp. absolue pour laquelle l'hydrate a une tension de 760 ^{mm}	273°,35	281°
s	solubilité à $+ 4^{\circ},00$	4 ^{vol} ,04	3 ^{vol} ,77
	— $+ 9^{\circ},65$	3 ^{vol} ,60	3 ^{vol} ,43
	— $+ 13^{\circ},20$	3 ^{vol} ,35	3 ^{vol} ,31
	— $+ 22^{\circ},50$	2 ^{vol} ,75	2 ^{vol} ,70

R. MARQUIS.

Sur la classification et les poids atomiques du néon, de l'argon, du krypton et du xénon; H. WILDE (*C. R.*, t. 134, p. 770; 7.4.1902). — L'auteur admet pour ces éléments les poids atomiques suivants :

Néon.....	Ne = 7
Azote.....	Az = 14
Argon.....	Ar = 21
Krypton.....	Kr = 42
Xénon.....	Xe = 63

afin d'en faire une série de poids atomiques $= H \times 7n$. Il fait remarquer que l'argon, le krypton et le xénon forment une triade comparable à celles des métaux alcalins.

R. MARQUIS.

Action de l'hydrogène sur l'amalgame de strontium; GUNTZ (*C. R.* t. 134, p. 838; 14.4.1902). — Quand on chauffe l'amalgame de strontium dans un courant d'hydrogène, ce dernier commence à être absorbé vers 500° en déplaçant le mercure, cette action est d'ailleurs réversible; à 900° l'hydruure de strontium commence à se dissocier; on observe les tensions suivantes :

1000°.....	100 ^{mm}
1100°.....	300

La chaleur de formation de l'hydruure, calculée au moyen de ces nombres à l'aide de la formule de Clapeyron, est de + 38^{cal},4. Une mesure directe, faite en décomposant l'hydruure par l'eau a donné + 37^{cal},4. Pour préparer le strontium métallique à partir de son hydruure, il convient de chauffer ce dernier, dans le vide, vers 900°. La décomposition a lieu lentement, le strontium se volatilise partiellement sur les parois du tube.

R. MARQUIS.

Sur les alliages du cadmium avec le baryum et le calcium ; Henri GAUTIER (*C. R.*, t. 134, p. 1054; 5.5.1902). — L'auteur a préparé les alliages Cd-Ba et Cd-Ca par un procédé analogue à celui indiqué pour l'alliage de strontium c.-à-d. en chauffant au rouge cerise, dans un creuset de fer à couvercle vissé, un mélange de 100 gr. Cd avec 50 gr. Na et 225 gr. BaI² ou 175 gr. CaI². Les alliages ainsi obtenus sont à 16-18 0/0 de métal alcalino-terreux; par distillation dans le vide dans un tube de Bohême, on peut les amener à la teneur de 40 à 44 0/0, cette teneur ne peut être dépassée par le baryum à cause de la volatilité de ce métal; pour Ca, au contraire, en chauffant à 800° on peut arriver à une teneur de 55 0/0. Les alliages Cd-Ca et Cd-Ba sont plus cassants que Cd-Sr; ils sont décomposés par l'eau, attaqués par Cl, Br, I, ainsi que par le soufre fondu. L'hydrogène et l'azote agissent sur ces alliages en donnant naissance aux hydruures et azotures alcalino-terreux.

R. MARQUIS.

Sur les conditions de formation et de stabilité des hydruures et azotures alcalino-terreux ; Henri GAUTIER (*C. R.*, t. 134, p. 1108; 12.5.1902). — L'alliage Cd-Sr étant chauffé dans l'hydrogène, absorbe l'hydrogène à 380°; si l'on chauffe ensuite à 500°, il y a dégagement d'une partie de l'hydrogène primitivement absorbé; à 600° le cadmium distille et il reste l'hydruure SrH². Cet hydruure peut absorber de nouveau de l'hydrogène à la temp. ordinaire en augmentant de volume; le vide ou une temp. de 70 à 80°

éliminent l'H en excès sur SrH^2 ; il n'y a pas là formation d'un hydrure plus riche en hydrogène que SrH^2 , la quantité d'H absorbé n'étant pas en relation avec la quantité contenue dans SrH^2 . L'hydrure de baryum présente le même phénomène; l'hydrure de calcium, au contraire, ne condense pas l'hydrogène. La dissociation des trois hydrures alcalino-terreux commence à 675° . L'azote n'est absorbé par les alliages Cd-Sr-Ba-Ca qu'à partir de 600° , les azotures formés sont stables encore à 1000° . R. MARQUIS.

Sur un type de composés du glucinium; H. LACOMBE (*C. R.*, t. 134, p. 772; 7.4.1902). — L'auteur a préparé les homologues supérieurs de l'acétate ($\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$) $^6\text{Gl}^4\text{O}$ déjà décrit (*C. R.*, t. 133, p. 876) par lui et Urbain. Ces sels répondent à la formule générale $\text{A}^6\text{Gl}^4\text{O}$, ils sont insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante en se décomposant; ils se préparent en traitant le carbonate de glucinium par l'acide gras en excès. Le tableau suivant résume leurs propriétés.

	POINTS de fusion.	EBULLITION sous 760mm.	EBULLITION sous 49mm.	SOLUBILITÉ.
Formiate de glucinium....	Sublimable	»	»	Insol. dans tous les solvants.
Acétate de glucinium.....	$283-284^\circ$	$330-331^\circ$	»	Sol. dans CHCl^3 .
Propionate de glucinium...	$419-420^\circ$	$339-341^\circ$	221°	Sol. dans tous les solvants organiques.
Isobutyrate de glucinium..	76°	$336-337^\circ$	216°	Id.
Butyrate normal de glucinium	Liquide	»	239°	Id.
Isovalérate de glucinium..	»	»	254°	Id.

Les poids moléculaires de ces composés (cryoscopie dans C^6H^6 et $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$) ne laissent aucun doute sur la diatomicité du glucinium. R. MARQUIS.

Sur les combinaisons de l'alumine avec le sesquioxyde de chrome; DUBOIN (*C. R.*, t. 134; p. 840; 14.4.1902). — L'auteur chauffe au four Leclerc et Forquignon des mélanges d'oxyde de chrome et d'alumine et détermine la proportion des deux oxydes combinés en séparant l'oxyde de chrome libre au moyen du chlorate de potasse. Ses expériences confirment la conclusion de M. de Boisbaudran relative à l'état de l'oxyde de chrome dans le rubis (Cr^2O^3). R. MARQUIS.

Préparation et propriétés des chloro-, bromo-, et iodosulfobismuthites de plomb; Fernand DUCATTE (*C. R.*, t. 134, p. 1061; 5.5.1902). — En fondant les chlorure, bromure et iodure de plomb avec le sulfure de bismuth, l'auteur a obtenu des composés cristallisés de form. générale $PbS, Bi^2S^3, 2BiSX (X=Cl, Br, I)$, ces composés peuvent aussi s'obtenir en combinant les chloro-, bromo- et iodosulfures de bismuth avec un mélange en proportions convenables de sulfures de plomb et de bismuth. Le *chlorosulfobismuthite* de Pb est en aig. gris d'acier, insol. H^2O , $D=6.42$, l'eau chaude l'altère en enlevant $PbCl^2$, il fond au rouge sombre et s'oxyde en donnant SO^2 , du chlorure de Bi et des oxydes de Pb et Bi, il est décomposé par les ac. dilués en dégageant H^2S ; le *bromo-* et l'*iodosulfobismuthite* de Pb ont des propriétés semblables, et des densités de 6.50 et 6.59.

R. MARQUIS.

Méthode nouvelle de caractérisation des pseudoacides. — Application aux éthers oximido-cyanacétiques; P.-Th. MULLER (*C. R.*, t. 134, p. 475; 24.2.1902). — L'auteur a déterminé et rassemblé dans un tableau, les valeurs des réfractions et de la dispersion moléculaires des oximidocyanacétates de méthyle et d'éthyle, de leurs dérivés méthylés et éthylés et de leurs sels de sodium.

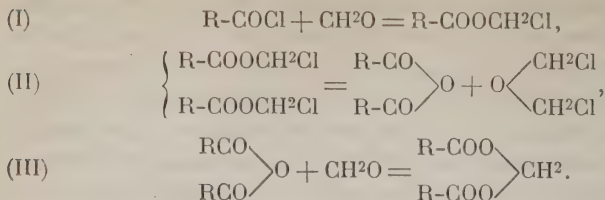
R. MARQUIS.

Sur quelques nouveaux composés du méthylène; Marcel DESCUDÉ (*C. R.*, t. 134, p. 716; 24.3.1902). — L'auteur a appliqué à d'autres chlorures d'acides la réaction qu'il a observé entre le chlorure de benzoyle et le trioxyméthylène en présence de chlorure de zinc (*Bulletin*, t. 26, p. 975). Il a obtenu les composés suivants: *Chlorovalérianate de méthylène* liq., Eb. 60° sous 15 mm. — *Divalérianate*, Eb. 119° sous 15 mm. — *Chloro-o-toluate*, Eb. 125° sous 15 mm. — *Diorthotoluate*, F. $61-62^\circ$. — *Chloro-m-toluate*, Eb. $130-132^\circ$, sous 20 mm. — *Dimétatoluate*, F. $55-56^\circ$; Eb. $242-244^\circ$ sous 15 mm. — *Chloro-p-toluate*, Eb. $135-136^\circ$ sous 20 mm. — *Diparatoluate*, F. 104° . — *Chlorophénylacétate*, Eb. $138-140^\circ$ sous 15 mm. — *Diphénylacétate*, Eb. $245-247^\circ$ sous 15 mm. — *Acétobenzoate*, F. 38° ; Eb. $255-260^\circ$ avec décomp. — *Phénylacétobenzoate*, Eb. 230° sous 12 mm. — *Benzo-o-toluate*, F. $51-52^\circ$. — *Benzo-m-toluate*, F. 36° ; Eb. 227° sous 12 mm. — *Benzo-p-toluate*, F. $74-75^\circ$.

R. MARQUIS.

Sur l'action mutuelle des chlorures d'acides et du méthanal; Marcel DESCUDÉ (*C. R.*, t. 134, p. 1065; 5.5.1902). — Le méca-

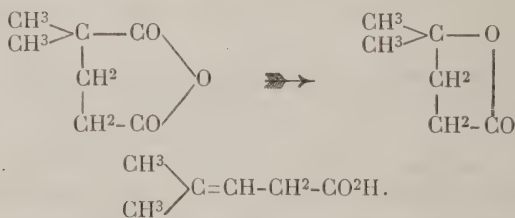
nisme de cette réaction est résumé dans les équations suivantes :



Ce mécanisme explique la formation de l'oxyde de méthyle bichloré, isolé par l'auteur dans ces réactions ; avec les chlorures bibasiques, la réaction III n'a pas lieu, de sorte qu'on obtient l'anhydride.

R. MARQUIS.

Action du chlorure d'aluminium sur quelques anhydrides en solution chloroformique; Marcel DESFONTAINES (*C. R.*, t. 134, p. 293; 3.2.1902). — Le chlorure d'aluminium agit sur les anhydrides possédant un carboxyle tertiaire en donnant une lactone par perte de CO dans ce carboxyle, il se fait en même temps un acide non saturé. Ainsi l'anhydride- α,α -diméthylglutarique donne un mélange de caprolactone et d'acide pyrotétrébique :



L'anhydride diméthylsuccinique donne, de même, l'acide diméthylacrylique.

R. MARQUIS.

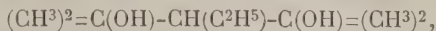
Action des combinaisons organomagnésiennes sur les éthers β -cétoniques; V. GRIGNARD (*C. R.*, t. 134, p. 849; 14.4.1902). — CH_3MgI réagit sur l'éther acétylacétique, mais le produit, traité par l'eau régénère la totalité de l'éther, l'auteur admet que ce dernier réagit uniquement sous sa forme énolique.

L'éther éthylacétylacétique (1 mol.) traité par CH_3MgI (1 moléc.) fournit un mélange d'éther inaltéré et du composé

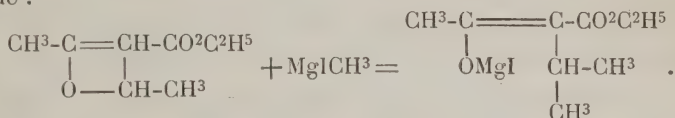


ce dernier saponifié donne le méthyl-2-éthyl-3-butanol-2-oïque en

aig. f. à 71-72°. Eb. à 147° sous 10 mm.; si l'on emploie 1/3 moléc. d'éther éthylacétacétique pour 1 moléc. MgICH^3 , on retrouve encore de l'éther inaltéré et en outre le corps



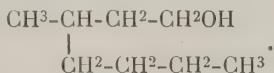
crist. en aig. f. à 52°. Eb. 127-128° sous 11 mm. — L'éther éthylidène-acétylacétique donne avec MgICH^3 un produit dont la saponification fournit de la méthylisobutylcétone; ce fait s'explique en admettant la formule de Claisen pour l'éther éthylidèneacétylacétique :



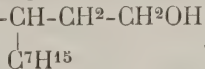
ce dernier corps donne, par l'eau, la forme tautomère de l'éther isopropylacétylacétique dont l'hydrolyse donne la méthylisobutylcétone.

R. MARQUIS.

Sur la constitution des alcools dibutylique et diœnanthylique; Marcel GUERBET (*C. R.*, t. 134, p. 467; 24.2.1902). — Ces alcools ont été soumis à l'oxydation chromique, le premier a donné les acides dibutyrique, valérique, butyrique et acétique, ce qui conduit à la constitution :



Le second a fourni les acides caprylique, œnanthylique, valérique, butyrique et acétique, d'où l'on déduit la constitution



R. MARQUIS.

Sur quelques réactions obtenues à l'aide de l'amalgame de magnésium; L. MEUNIER (*C. R.*, t. 134, p. 472; 24.2.1902). — L'amalgame de magnésium attaque l'alcool absolu en donnant l'éthylate $\text{Mg} \begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$; il réagit sur les iodures d'alcoyle, en présence d'alcool absolu, en donnant les carbures saturés; il réagit violemment sur l'aldéhyde acétique; en modérant la réaction par addition de benzène sec, on obtient une combinaison magnésienne d'où l'on peut extraire le β . γ -dioxxybutane $\text{CH}^3-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}^3$ bouillant vers 185°.

R. MARQUIS.

Sur quelques dérivés de l'arabinose; G. CHAVANNE (*C. R.* t. 134, p. 661; 17,3.1902). — *Acétobromarabinose*, 5 gr. d'arabinose pur, séché à 100°, sont traités à basse température par 16^{gr},4 de bromure d'acétyle, après 5 à 6 heures le sirop est repris par l'éther, la solution lavée à l'eau glacée contenant du bisulfite, puis au carbonate de soude et à l'eau. Après dessiccation sur SO⁴Na², on évapore; le produit obtenu C⁵H⁶O(C²H³O²)³Br se présente en aig. incolores fusibles à 137°, peu sol. dans l'alcool, très sol. dans l'ac. acétique, CHCl³, C⁶H⁶, insol. dans l'eau froide, son pouvoir rotatoire, en sol. chloroformique est $[\alpha]_D^{17} = -283^{\circ},30$. On obtient, par un procédé analogue, l'*acétochlorarabinose*, fusible à 148-149° peu sol. dans l'éther, son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D^{18} = -224^{\circ},49$. — *Phénylhydrazone* de l'arabinose, 10 gr. d'arabinose sont dissous dans un mélange de 20 gr. H²O et 25 gr. alcool, on ajoute 7 gr. de phénylhydrazine, le produit cristallise du jour au lendemain, f. à 150-151°.

R. MARQUIS.

Sur quelques dérivés de la glucamine; E. ROUX (*C. R.*, t. 134, p. 291; 3.2.1902). — *Cuproglucamine* C⁶H¹¹O⁵AzCu², l'hydrate de cuivre se dissout dans une sol. aqueuse de glucamine à 10 0/0, la solution bleue laisse déposer des cristaux bleus peu sol. dans H²O froide, assez sol. dans H²O bouillante, dont la constitution

paraît être
$$\begin{array}{c} \text{Cu} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^5 \text{---} \text{Az} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cu} \end{array}$$

— *Picrate de glucamine*, aig. feu-
trées, f. à 137°, très sol. dans l'eau, peu sol. dans l'alcool. — *Chloroplatinate*, prismes droits, orangés, insol. dans l'alcool et l'éther, f. à 116-118°. — *Chlorhydrate de pentacétylglucamine* HCl.AzH²C⁶H⁸O⁵(C²H³O)⁵, il s'obtient en traitant la glucamine par le chlorure d'acétyle bouillant. Aig. feutrées, très sol. H²O et alcool chaud, peu sol. dans l'alcool froid, insol. dans CHCl³; f. à 170°. — *Hexacétylglucamine*, anhydride acétique et glucamine, lamelles microscopiques en losanges, peu sol. H²O froide, f. à 70°, volatil sans décomp. vers 270°. — *Benzalglucamine* C⁶H⁵CH=AzC⁶H¹³O⁵; aig. sol. alcool, f. à 162-163°, décomposable par l'eau bouillante. — *Glucamine urée*, sulfate de glucamine + cyanate de K, aig. feutrées, très sol. H²O; peu sol. alcool, insol. éther acétique et CHCl³, f. à 149°; $\alpha = -12^{\circ},5$; elle est décomposée par l'hypobromite de soude en dégageant tout son Az. — *Glucamine phénylurée*, aiguilles courtes et fines, peu sol. alcool et eau froide, assez sol. à chaud, insol. C⁶H⁶ et CHCl³, très sol.

dans la pyridine; f. à 174°. — *Glucamine phénylurée pentacarbanique*, isocyanate de phényle en excès sur la glucamine en sol. pyridique, f. à 305° en se décomposant. — L'isosulfocyanate de phényle donne avec la glucamine, non une thio-urée, mais un corps de formule $C^7H^{13}O^5AzS$.

R. MARQUIS.

Sur la constitution des chlorhydrines; Marc TIFFENEAU (*C. R.*, t. 134, p. 774; 7.4.1902). — L'auteur a vérifié sur le

carbure $\begin{smallmatrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{smallmatrix} > C=CH^2$ (*métho-éthénylbenzène*) la règle de Markownikow (fixation, dans l'action de ClOH, de OH sur le carbone le moins hydrogéné). Ce carbure donne une chlorhydrine $\begin{smallmatrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{smallmatrix} > C(OH)-CH^2Cl$ identique à celle obtenue directement dans

l'action de la chloracétone sur le phénylbromure de magnésium; elle bout à 130-132° sous 16 mm. sa densité à 0° est 1.220. Dans l'action de la monochloracétone sur $MgICH^3$, l'auteur a obtenu la chlorhydrine isobutylénique déjà connue, perdant H^2O par l'ac. oxalique desséché en donnant un chlorisobutylène. En faisant

réagir la chloracétone sur $MgIC^2H^5$ on obtient $\begin{smallmatrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{smallmatrix} > C(OH)-CH^2Cl$, Eb. 149-151°; d à 0° = 1.053.

R. MARQUIS.

Sur l'addition de l'acide hypochloreux au propylène; Louis HENRY (*C. R.*, t. 134, p. 1070; 5.5.1902). — A propos d'une note de M. Tiffeneau (*C. R.*, 7 avril 1902), l'auteur revient sur la question de la fixation de ClOH sur le propylène. Il avait constaté, il y a 30 ans, que cette fixation donnait une chlorhydrine dont l'oxydation azotique fournissait l'acide α -chloropropionique et avait conclu à la formation de $CH^3-CHCl-CH^2OH$. Un peu plus tard, M. Markownikow obtenait par oxydation chromique du produit d'addition, de l'acétone monochlorée, et concluait à la formation de $CH^3CH(OH)-CH^2Cl$.

L'auteur montre que ces deux conclusions ne s'excluent pas; il pense que les deux chlorhydrines se forment simultanément et se propose de résoudre la question expérimentalement.

R. MARQUIS.

Sur quelques propriétés de l'azobenzène et de l'hydrazobenzène; P. FREUNDLER et L. BÉRANGER (*C. R.*, t. 134, p. 465; 24.2.1902). — La réaction de Friedel et Crafts appliquée à l'azobenzène, au diacétylhydrazobenzène avec les chlorures d'acétyle

et de benzoyle et le bromure d'acétyl, n'a pas lieu. Le diacétylhydrazobenzène donne avec l'azobenzène une combinaison moléculaire formée de deux moléc. du premier pour une du second, cette comb. crist. sans se dissocier, en prismes orangés fusibles à 98°, 5-99°, sol. dans l'ac. acétique, l'alcool chaud et le sulfure de carbone, très peu sol. dans l'alcool froid et la ligroïne; elle se décompose à 190° dans le vide, l'azobenzène distille alors sans que le résidu soit altéré.

R. MARQUIS.

Action des sulfures, des sulfites et des hydrosulfites sur les matières colorantes azoïques nitrées; ROSENTHIEL et SUAIS (*C. R.*, t. 134, p. 553; 3.3.1902). — Les bisulfures réduisent le groupe AzO^2 en AzH^2 . Les sulfites attaquent le groupe $-Az=Az$, en respectant le groupe AzO^2 et donnent des nitramines; les dérivés des parazoxyamines sont attaqués en donnant les azoxyamines libres, les auteurs ont obtenu en particulier la *parazoxy-orthotoluidine*, aig. brunes f. à 188-189°, sol. dans l'alcool, peu sol. dans l'éther, le chloroforme, le benzène; les dérivés des métazoxyamines ne sont pas attaqués. Ils le sont au contraire par les hydrosulfites, les auteurs ont préparé ainsi la *méta-azoxyaniline* f. à 150°, la *méta-azoxyorthotoluidine* f. à 168° et la *méta-azoxyparatoluidine* f. à 148°.

R. MARQUIS.

Réduction des matières colorantes azoïques ortho-nitrées, production de dérivés substitués du phényl-pseudo-azimido-benzol; A. ROSENTHIEL et E. SUAIS (*C. R.*, t. 134, p. 606; 10.3.1902). — Le dérivé phénolique de l'o.-nitroparatoluidine $C^6H^3(CH^3)(AzO^2)Az=AzC^6H^4(OH)$ est réduit en solution alcaline, vers 50°, par le glucose ou le sulfure de potassium, en donnant le

composé $C^6H^4 \begin{array}{c} \text{Az} \\ | \\ \text{Az} \end{array} C^6H^4.OH$, f. à 240-241°, dont le dérivé

méthylé f. à 162-163°. Ce composé réduit par le zinc en sol. alcaline, perd un oxygène en donnant l'*oxyphénylpseudo-ortho-azimidotoluol*

$C^6H^4 \begin{array}{c} \text{Az} \\ | \\ \text{Az} \end{array} C^6H^4.OH$, f. à 217-218°, dont le dérivé méthylé f. à

102-103°. Cette réaction est générale et a été vérifiée sur les produits de condensation de l'orthonitraniline et des 3 orthotoluidines avec le phénol, l'ac. salicylique, la résorcine, les naphthols α et β et leurs dérivés sulfonés.

R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE EXTRAORDINAIRE DU VENDREDI 11 JUILLET 1902.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Le procès-verbal de la séance extraordinaire est mis aux voix et adopté.

STATUTS DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

But de la Société.

ARTICLE PREMIER. — La Société chimique de France a pour but l'avancement et la propagation des études de chimie pure et appliquée.

Elle a son siège à Paris. Elle peut organiser des sections locales dans les centres scientifiques de France.

ART. 2. — Aucune communication ou discussion ne peut avoir lieu sur des objets étrangers à la Chimie ou aux Sciences qui s'y rattachent.

Membres.

ART. 3. — La Société se compose de membres résidents, de membres non résidents, de membres donateurs et de membres d'honneur. Les étrangers peuvent en faire partie.

ART. 4. — Les conditions à remplir pour devenir membre de la Société sont : 1° d'être présenté par deux membres de la Société qui auront adressé au président une demande signée; 2° d'avoir obtenu la majorité des suffrages des membres présents à la séance

ordinaire qui suit celle où la présentation a été faite; 3° d'avoir acquitté le droit d'entrée et la cotisation.

ART. 5. — Les membres d'honneur sont nommés par la Société sur la proposition du Conseil qui l'administre et dont il est parlé à l'article 10.

ART. 6. — Chaque membre reçoit un exemplaire des statuts et du règlement, ainsi que le *Bulletin de la Société* (tables décennales non comprises) et les leçons ou conférences qui pourront être publiées.

ART. 7. — Les membres résidents de la Société nomment au scrutin secret en assemblée générale le bureau et les membres du Conseil qui sont soumis à l'élection; ils votent le budget prévisionnel. Ils peuvent saisir le Conseil, conformément à l'article 28, de toute demande de modification aux Statuts ou au Règlement de la Société.

ART. 8. — Il y a au moins, par an, une assemblée générale des membres résidents, consacrée au vote du budget prévisionnel et à l'élection des membres du bureau et du Conseil.

D'autres assemblées générales des membres résidents sont convoquées, s'il y a lieu, sur une décision spéciale du Conseil qui en fixe en même temps l'ordre du jour.

Les convocations pour les assemblées générales portent l'indication détaillée des propositions qui seront soumises au vote de l'assemblée.

ART. 9. — La qualité de membre se perd : 1° par démission; 2° par le refus de paiement de la cotisation; 3° par la radiation, prononcée pour motif grave par le Conseil, le membre intéressé ayant été préalablement appelé à fournir ses explications.

Administration.

ART. 10. — L'administration de la Société est confiée à un Conseil composé : 1° des membres du bureau; 2° du président d'honneur; 3° de quinze membres résidents et de trois membres non résidents.

ART. 11. — Les quinze membres résidents et les trois membres non résidents sont élus en assemblée générale et remplacés par tiers tous les ans.

ART. 12. — Il y a incompatibilité entre le titre de membre du Conseil et toute fonction rétribuée par la Société, sauf en ce qui

concerne le Secrétaire général, auquel le Conseil, s'il estime que l'intérêt de la Société l'exige, pourra exceptionnellement confier les fonctions de Rédacteur en chef du *Bulletin*.

ART. 13. — Le bureau est composé : du Président, des quatre Vice-Présidents, du Secrétaire général, du Secrétaire et du Trésorier.

ART. 14. — Le Secrétaire général sera nommé pour trois ans par la Société sur la présentation d'une liste de deux noms faite par le Conseil, il sera rééligible; il fait partie de droit du bureau de la Société et de son Conseil.

ART. 15. — Le Président est élu pour un an. Les Vice-Présidents sont nommés pour deux ans; deux d'entre eux sont remplacés chaque année. Le Secrétaire et le Trésorier sont élus pour deux ans et rééligibles.

ART. 16. — Le Président, les Vice-Présidents et les membres du Conseil ne sont pas rééligibles immédiatement dans les mêmes fonctions.

ART. 17. — Le Président est choisi à la majorité relative parmi les quatre Vice-Présidents de l'année précédente. Tous les membres de la Société sont appelés à participer à son élection, soit directement, soit par correspondance. En cas d'égalité de voix, la présidence sera attribuée au plus âgé.

ART. 18. — Les autres membres du bureau, les membres du Conseil et les membres d'honneur sont élus à la majorité absolue des membres présents.

ART. 19. — Sur la proposition du Conseil, la Société peut être appelée à élire un Président d'honneur. Celui-ci est nommé à vie, à la majorité relative et dans les formes prévues pour le Président. Il est de droit membre du Conseil.

ART. 20. — Le Conseil fixe l'ordre des travaux de la Société; il arrête les jours et les heures des séances ordinaires et extraordinaires; il a dans ses attributions l'organisation du *Bulletin de la Société* et celle de ses publications; il nomme annuellement le Rédacteur en chef du *Bulletin* et fixe son traitement; il prépare le projet de budget qui sera soumis au vote de la Société; il nomme les commissions des finances, du *Bulletin* et autres; il décide les dépenses dans les limites du budget voté; il prépare l'ordre du jour des assemblées générales et arrête toutes les propositions qui seront soumises au vote de l'assemblée; il prend,

d'une façon générale toutes les décisions relatives aux questions qui ne relèvent pas directement du vote de la Société.

Aucune décision prise par le Conseil ne peut engager la Société au delà de neuf années.

ART. 21. — Le Conseil se réunit au moins deux fois par an et chaque fois qu'il est convoqué par son Président ou sur la demande du quart de ses membres. La présence de la moitié plus un des membres du Conseil est nécessaire pour la validité des délibérations.

Il est tenu procès-verbal des séances. Les procès-verbaux sont signés par le Président et le Secrétaire général.

Les votes du Conseil se font verbalement par appel nominal, sauf pour les questions d'élection ou de personnes; dans ce cas, le vote sera secret.

ART. 22. — Le Président dirige les travaux de la Société et du Conseil, dont il fait exécuter les décisions; il préside de droit toutes les commissions; il ordonnance les dépenses votées par le Conseil. Avec l'approbation du Conseil, il accepte les dons et legs faits à la Société et il est chargé des relations de la Société avec les pouvoirs publics.

Les Vice-Présidents assistent le Président et le suppléent, en cas d'absence ou de décès, par ordre d'ancienneté.

Finances.

ART. 23. — Les ressources de la Société se composent : 1° du droit d'admission des membres; 2° de la cotisation annuelle des membres résidents et non résidents; 3° du revenu des biens et valeurs de toute nature appartenant à la Société; 4° des dons et legs que la Société est autorisée à recevoir; 5° des subventions qui peuvent lui être accordées par l'Etat.

ART. 24. — Sur délibération spéciale du Conseil, le Président, le Secrétaire général ou le Trésorier représentent la Société en justice et dans les actes de la vie civile.

Le Trésorier reçoit les sommes qui doivent être versées à sa caisse et il en donne quittance au nom de la Société; il acquitte les mandats de paiement après visa du Président; il touche les revenus de la Société.

ART. 25. — Le Président soumet à l'approbation de la Société, réunie en assemblée générale, le budget prévisionnel des recettes et dépenses de l'année. La Société l'adopte tel quel ou le renvoie au Conseil.

Le compte détaillé des recettes et dépenses de l'année révolue est présenté à la Société dans l'une des séances ordinaires du premier quadrimestre ; ce compte rendu sera publié dans le *Bulletin*.

Bibliothèque et archives.

ART. 26. — La Société entretient une bibliothèque où elle reçoit directement les principaux périodiques français et étrangers traitant des questions de Chimie pure et appliquée.

ART. 27. — Les archives de la Société reçoivent un double des procès-verbaux du Conseil signé par le Secrétaire général et le Président, les pièces officielles se rapportant à la vie de la Société, les pièces les plus importantes de la correspondance, les pièces comptables des exercices échus et les plis cachetés adressés à la Société.

Modification des Statuts.

ART. 28. — Toute proposition de modification des statuts sera prise en considération, si elle est signée de quarante membres au moins.

ART. 29. — Le Président fera, dans ce cas, procéder à un scrutin pour la nomination d'une commission de revision, qui sera composée de cinq membres du Conseil et de quatre membres pris en dehors.

ART. 30. — Ces Statuts ne pourront être modifiés qu'à la majorité des deux tiers des votants dans une assemblée générale spécialement convoquée à cet effet.

ART. 31. — L'assemblée devra ratifier ou renvoyer à la commission la rédaction qui lui a été soumise. Dans aucun cas, il ne pourra être apporté de modifications au cours de la discussion.

Dissolution de la Société.

ART. 32. — En cas de dissolution de la Société, tous ses membres sont appelés à décider de la destination à donner à ses propriétés.

ART. 33. — Un Règlement particulier, soumis à l'approbation du ministre de l'Instruction publique, détermine les conditions d'administration intérieure et, en général, toutes les dispositions propres à assurer l'exécution des Statuts.

RÈGLEMENT

Travaux et publications de la Société.

ARTICLE PREMIER. — La Société chimique de France tient ses séances ordinaires deux fois par mois ; elle peut avoir des séances supplémentaires qui sont fixées par le Conseil. Elle prend trois mois de vacances : août, septembre et octobre.

ART. 2. — Le tableau des jours des séances ordinaires de la Société chimique est imprimé sur une carte adressée à tous les membres ; les membres résidents sont, en outre, convoqués à domicile pour toute séance ordinaire ou supplémentaire.

ART. 3. — Pour assister aux séances, les personnes étrangères à la Société doivent être présentées, chaque fois, par un de ses membres ; elles ne sont pas admises dans les assemblées générales.

ART. 4. — La présence du Président ou d'un Vice-Président, assisté d'un des Secrétaires, suffit pour constituer le bureau à chaque séance.

ART. 5. — En cas d'absence du Président ou des Vice-Présidents, le plus âgé des membres du Conseil, présents à la séance, remplit les fonctions de président.

En cas d'absence des Secrétaires, le Président du jour désigne un des membres de la Société pour en remplir les fonctions.

ART. 6. — Les procès-verbaux des séances sont rédigés dans l'intervalle d'une séance à l'autre par le Rédacteur en chef et adressés à chacun des membres résidents.

Le Président met aux voix dès le début de la séance l'adoption du procès-verbal de la séance précédente. Le procès-verbal qui précède les vacances est soumis seulement à l'approbation de chaque auteur en ce qui le concerne et du Président pour l'ensemble du compte rendu de la séance.

ART. 7. — Les communications faites par les membres de la Société ont lieu dans l'ordre de leur inscription ; les communications des personnes étrangères ont lieu après celles des membres. Toutefois, dans des cas exceptionnels, et après avoir pris l'avis du

Bureau, le Président pourra modifier l'ordre des communications.

Les procès-verbaux des séances des sections locales ainsi que les Mémoires qui y ont été présentés seront insérés dans le *Bulletin* de la Société, ces derniers sous les réserves de l'article 11.

ART. 8. — Toute proposition ou observation relative à l'administration de la Société ou à la rédaction du *Bulletin* doit être adressée par écrit au Président qui en réfère au Conseil à sa plus prochaine réunion.

Conférences.

ART. 9. — La Société tient chaque année un certain nombre de séances dans lesquelles les auteurs de découvertes importantes sont appelés, sur l'invitation du Conseil, à exposer leurs travaux. Des Conférences pourront également être faites par des membres de la Société ou par des étrangers sur des découvertes récentes, lors même que ces découvertes ne seraient pas l'œuvre personnelle des membres désignés pour ces communications.

Ces Conférences seront, autant que possible, accompagnées des expériences que comporte un enseignement public. Le Secrétaire général est désigné pour se mettre à la disposition du conférencier en vue de lui faciliter les préparatifs matériels de l'organisation des Conférences. Le Conseil décide dans quelle mesure la Société doit participer aux frais qu'elles occasionnent.

Les Conférences pourront être imprimées, sur la décision du Conseil.

ART. 10. — La Société tient chaque année une séance publique où sont décernés les prix dont elle dispose. Le Président pourra y retracer quelques-uns des progrès réalisés dans la science chimique. Enfin, s'il y a lieu, des membres désignés par le Conseil, font l'éloge d'un ou plusieurs chimistes illustres ou développent un point intéressant de la Science.

Bulletin.

ART. 11. — Ne pourront être insérés au *Bulletin de la Société chimique* et sous la responsabilité du Rédacteur en chef qui les accepte, que les Mémoires qui auront été communiqués en séance à la Société et ne dépasseront pas cinq pages. Les Mémoires plus étendus ou pouvant faire naître des doutes ou des objections, seront présentés à la commission du *Bulletin* qui décidera de leur insertion.

Élections et administration de la Société.

ART. 12. — L'élection du Président donne lieu au vote de tous les membres résidents ou non résidents. Tout membre qui ne peut assister à la séance de vote est invité à envoyer au Secrétaire, avant ladite séance, son suffrage individuel dans un bulletin cacheté et enfermé dans une lettre signée par lui. Ce bulletin ne peut être ouvert qu'au moment du dépouillement du scrutin.

ART. 13. — L'élection de chaque ordre de fonctionnaires a lieu au scrutin secret, sur un seul bulletin, et, s'il est nécessaire, au moyen de trois tours dont le troisième est de ballottage. Dans le cas d'égalité de voix, le plus âgé l'emporte.

Le vote par appel nominal est de droit s'il est réclamé par plus de cinq membres de la Société.

ART. 14. — Le Conseil dresse chaque année la liste des membres qu'il propose à la Société pour le Bureau et le Conseil de l'année suivante. Tous les membres de la Société portés ou non sur cette liste sont éligibles.

ART. 15. — Le Secrétaire général s'occupe de l'ordre du jour des séances de la Société et du Conseil, des conférences, de leur publication et des expositions organisées par la Société. Il est chargé de la garde des archives et des plis cachetés. Il s'entend avec le Président pour la correspondance avec les membres de la Société et les étrangers. Il s'occupe, en général, de toutes les affaires qui lui sont confiées par le Conseil.

Il a à sa disposition un agent qui peut être agent comptable, dont le Conseil fixera le traitement et déterminera les obligations.

ART. 16. — Le Secrétaire donne son concours au Secrétaire général et le remplace en cas d'absence.

ART. 17. — Le Rédacteur en chef rédige les procès-verbaux des séances sous le contrôle du bureau; il dirige la publication du *Bulletin* et l'impression des mémoires ou communications dans les limites des dépenses votées par le Conseil et sous le contrôle de la commission du *Bulletin*. Il revoit les épreuves qu'il corrige en dernier ressort et donne le bon à tirer sous sa responsabilité. Il propose par la commission du *Bulletin*, la nomination de ses collaborateurs. Cette commission peut changer les collaborateurs jugés insuffisants.

Il reçoit pour ces fonctions un traitement fixé par le Conseil. En cas d'absence momentanée ou de maladie du Rédacteur en chef, le

Conseil peut en confier pendant ce temps les fonctions à une autre personne. Le Rédacteur en chef abandonnera la moitié de ses appointements à la personne désignée pour ce remplacement et pendant la durée de celui-ci.

Commissions.

ART. 18. — Le Conseil nomme tous les ans au mois de janvier les commissions du *Bulletin*, des finances et de la bibliothèque.

Bulletin.

ART. 19. — La commission du *Bulletin* se compose du Président, du Secrétaire général, du Rédacteur en chef et de quatre membres de la Société nommés par le Conseil. Cette commission se réunit au moins une fois par mois, excepté pendant les vacances. Elle dirige le *Bulletin* d'après un règlement d'ordre général élaboré par le Conseil et pouvant être révisé par celui-ci à la demande de l'un des membres de la commission.

Elle propose au Conseil le nombre de feuilles à consacrer au *Bulletin*.

Elle a jusqu'à la fin de janvier de l'année suivante pour adresser au Conseil un rapport sur l'état du *Bulletin*.

Finances.

ART. 20. — La commission des finances se compose du Président de l'année, du Président de l'année précédente, du Secrétaire général et de trois membres pris dans le Conseil ou le sein de la Société.

Elle a pour mission de vérifier la gestion du Trésorier, de préparer le budget de l'année suivante et de donner son avis sur toutes les questions qui sont de nature à intéresser les finances de la Société et ne rentrent pas dans les prévisions du budget.

Bibliothèque et archives (plis cachetés).

ART. 21. — La commission de la bibliothèque se compose du Président, du Secrétaire général et d'un membre du Conseil.

Elle a pour mission de surveiller la bibliothèque, de veiller à la composition et au maintien à jour du catalogue, de proposer au Conseil les achats et échanges de collections nouvelles destinées à la bibliothèque. Elle fait un rapport annuel à la séance de juillet.

Aucun exemplaire ne peut sortir de la bibliothèque.

ART. 22. — Les archives ne pourront être consultées qu'avec l'autorisation du Président. En cas de refus de celui-ci, il peut être fait appel au Conseil.

ART. 23. — La Société reçoit les plis cachetés des membres qui désirent s'assurer la priorité de résultats destinés à n'être publiés qu'ultérieurement.

Le pli cacheté devra être adressé au Président, qui annoncera ce dépôt à la séance la plus proche, puis le signera, ainsi que le Secrétaire général; mention en sera faite au procès-verbal de la séance. Le pli sera transmis par le Président au Secrétaire général qui enverra au déposant un reçu tiré d'un livre à souche portant la date du jour où le pli a été remis au Président. Au bout de 10 ans, l'auteur ou ses héritiers seront avisés de retirer leur pli ou de demander le dépôt pour une nouvelle période de dix années. Si l'auteur ou ses héritiers n'ont pu être retrouvés, le pli sera ouvert en présence du Bureau, après un nouveau délai de cinq années.

Propriétés, revenus et dépenses de la Société.

ART. 24. — Les versements des membres résidents et non résidents se composent du droit d'admission montant à dix francs et de la cotisation annuelle.

ART. 25. — La cotisation annuelle, payable d'avance, est de trente-six francs pour les membres résidents et de vingt-cinq francs pour les membres non résidents.

ART. 26. — Les membres résidents présents aux séances ordinaires ont droit à un jeton de présence de la valeur d'un franc; ces jetons peuvent servir à acquitter tout ou partie de la cotisation annuelle.

ART. 27. — Les membres non résidents, les membres d'honneur, les membres à vie et donateurs n'ont pas droit aux jetons.

ART. 28. — Les nouveaux membres doivent payer la totalité de la cotisation fixe, quelle que soit l'époque de leur admission. Les nouveaux membres résidents ont droit à autant de jetons de présence qu'il y a déjà eu de séances ordinaires dans l'année. Les publications ne leur seront adressées qu'après le versement de la cotisation.

ART. 29. — Chaque année, au mois d'avril, le Trésorier dresse la liste des membres qui n'ont pas acquitté la cotisation de l'année précédente et la soumet à la commission des finances qui peut

proposer la radiation des membres qui ne se libèrent pas après un nouvel avis.

ART. 30. — La cotisation annuelle peut, au choix de chaque membre, être remplacée par une somme de quatre cents francs, payable en une fois ou par moitié en deux années consécutives.

Ce versement confère le titre de membre *à vie*.

ART. 31. — Les dons faits à la Société sont inscrits au *Bulletin* (procès-verbal des séances). Quand ils atteignent en un ou plusieurs versements une somme de mille francs, ils confèrent le titre de membre *donateur*.

ART. 32. — Les membres d'honneur, les membres à vie et donateurs jouissent de tous les droits attribués aux membres résidents, à l'exception du droit aux jetons de présence.

ART. 33. — Les dépenses sont divisées en ordinaires et extraordinaires : les premières sont celles qui ont été prévues nominale-ment au budget; les dépenses extraordinaires sont celles qui n'ont pas été prévues et pour lesquelles une somme disponible est inscrite au budget, elles doivent être votées par le Conseil sur la proposition de la commission des finances.

Revision du Règlement.

ART. 34. — Toute proposition de revision du Règlement administratif ne pourra être prise en considération que lorsque des formalités identiques à celles qui ont été énoncées pour la revision des Statuts auront été remplies par les auteurs de la proposition.

SÉANCE ORDINAIRE DU VENDREDI 11 JUILLET 1902.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. AMIC (René), 34, boulevard Sébastopol.

Sont nommés membres non résidents :

M. DARIER (Georges), docteur ès sciences, 22, place Saint-Antoine, à Genève ;

M. CORRIE (David), Nobel's Explosives Company, Polmont Station Scotland (Angleterre).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. BRUNEL, préparateur au Conservatoire des Arts et Métiers, rue Saint-Martin, présenté par MM. LEXTREIT et GUERBET ;

M. ANDREAN (Roland), chimiste à la Pharmacie centrale, 54, rue de Cléry, présenté par MM. AUGER et BÉHAL.

M. RAMPONT, à Montmorency, présenté par MM. MOISSAN et CHABRIÉ ;

M. CHASTAGNOL (Henri), 76, avenue des Gobelins, présenté par MM. MOISSAN et MOUREU.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. le Dr DUSTERBEHN, Plöck 9, à Heidelberg, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL ;

M. ELIET (Paul), pharmacien à Masnières (Nord), présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL ;

M. ALLIOT (Henri), directeur du laboratoire de recherches scientifiques et industrielles de M. G. Jacquemin, à Malzeville, présenté par MM. G. JACQUEMIN et BÉHAL ;

M. CAZES (Eugène), 65, allée de Montfermeil, au Raincy, présenté par MM. MOISSAN et CHABRIÉ.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Les procès-verbaux sommaires du Congrès international de chimie pure ;

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert ;

Les Annales de la brasserie et de la distillerie, de Fernbach ;

La Revue médico-pharmaceutique, de Pierre Apery ;

Mesures de la résistance à l'usure de quelques alliages de cuivre, par MM. P. Jannettaz et M. Goldberg ;

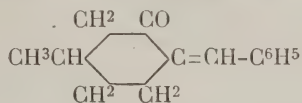
Les Convertisseurs pour cuivre, par Paul Jannettaz ;

International catalogue of scientific literature first annual issue (D. Chemistry).

MM. A. HALLER et P.-Th. MULLER, dans des publications antérieures, ont montré l'exaltation qu'éprouvent le pouvoir rotatoire spécifique, la réfraction moléculaire ainsi que la dispersion moléculaire du camphre quand on le combine avec certaines aldéhydes aromatiques (1).

(1) *Comptes rendus*, t. 128, p. 1370 ; t. 129, p. 1005.

Un phénomène du même genre a été observé, depuis, par M. Martine avec les deux benzylidèmenthones stéréoisomères dont les pouvoirs rotatoires spécifiques sont respectivement de $\alpha_p = -185^{\circ},5$ et $258^{\circ},5$, alors que le pouvoir rotatoire de la menthone est de -28° pour une longueur de 100 mm. Dans le but d'étudier l'influence qu'exerce sur le pouvoir rotatoire de la méthylhexanone dérivée de la pulégone, la fixation des aldéhydes aromatiques, M. Haller a préparé quelques-unes des nouvelles combinaisons par le même procédé que celui qui lui a servi à produire les alcoylidèncamphres. La benzylidèneméthylhexanone avait d'ailleurs déjà été préparée par M. Wallach d'abord, puis par M. Tétrý qui lui a assigné la formule de constitution.



M. A. Haller a donc condensé les aldéhydes anisique et cuminique avec la méthylcyclohexanone et a pris leur pouvoir rotatoire spécifique en solution dans l'alcool ainsi que celui du corps de MM. Wallach et Tétrý.

Les pouvoirs rotatoires observés ont été les suivants :

Benzylidène méthylhexanone	$(\alpha)_p = -150^{\circ}40'$
Anisylidène méthylhexanone	-224°
Cumylidène méthylhexanone	-165°

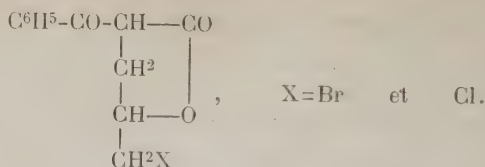
Quant à la méthylhexanone employée elle avait le pouvoir rotatoire $\alpha_p = 12^{\circ},24'$ pour une longueur de 100 mm. Ainsi qu'on le voit, la fixation sur le noyau hexaméthylénique, de restes aldéhydiques aromatiques, par l'intermédiaire d'une double liaison, a encore pour effet d'exalter considérablement le pouvoir rotatoire de la molécule primitive méthylhexanone, comme le fait arrive pour le camphre.

M. A. Haller continue l'étude de ces corps et de leurs analogues et se propose aussi de faire des condensations semblables avec la méthylpentanone.

M. A. HALLER, en même temps que M. W. Traube, a montré que les molécules qui renferment le groupement oxyde d'éthy-

lène $\begin{array}{c} \text{CH}^2-\text{CH}^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ sont susceptibles de s'additionner directement aux composés méthyléniques sodés de la forme $\bar{\text{R}}-\text{CHNa}-\text{R}'$.

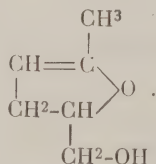
Ses premières recherches ont porté sur l'éther benzoylacétique sodé et lui ont permis de préparer les composés (1).



En opérant sur l'acétylacétone sodée et l'épichlorhydrine, MM. A. Haller et G. Blanc ont obtenu outre de l'éther acétique un liquide bouillant nettement vers 70° sous 8 mm. et une série de produits passant de 70 à 160° sous la première pression et qu'il n'a pas été possible de scinder par de nouveaux fractionnements.

Le corps bouillant à 70° est un liquide mobile, incolore, à odeur pénétrante et qui répond à la formule $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, $D_{14}^4 = 0,988$; N_D à 14° = 1,447; réfraction mol. trouvée = 30,4; calculée 30,8.

Ce corps est un alcool qui se résinifie facilement par les acides. Les auteurs le considèrent comme de l'alcool 4-méthyl-1.2 dihydrofurfurylique :



M. LOCQUIN (René), élève de M. Bouveault, en rectifiant, dans le vide, à l'aide d'une très longue colonne Le Bel, de l'acide butyrique industriel obtenu par le procédé de fermentation connu, en a extrait (indépendamment de l'acide caproïque) une *très notable quantité d'acide valérianique normal*, caractérisé par ses constantes physiques et les propriétés de la combinaison du chlorure correspondant avec la tétrachlorohydroquinone.

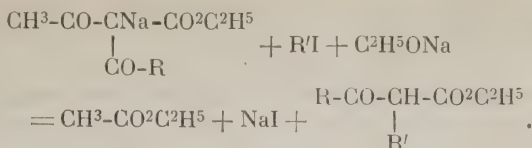
La *divaléryltétrachlorohydroquinone* ainsi obtenue est en effet identique au produit synthétique et cristallise dans l'éther en aiguilles blanches fondant à 97°.

M. BOUVEAULT, au nom de M. Locquin et au sien, expose le résultat de leurs recherches sur les dérivés de l'éther acétylacétique.

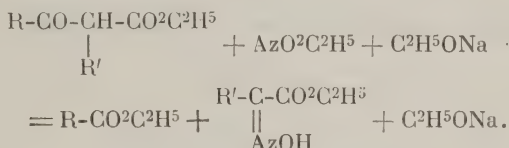
Les éthers acétylacétiques c.-acylés, traités par l'éthylate de

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 564; *Comptes rendus*, t. 131, p. 1459.

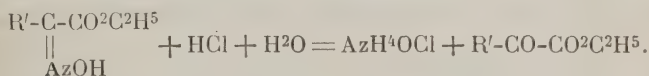
sodium et les iodures alcooliques, fournissent de l'acétate d'éthyle et des éthers acylacétiques α -substitués



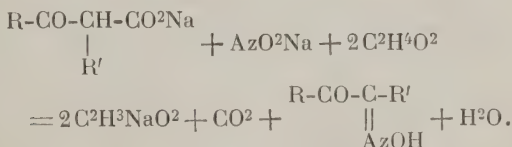
Ces éthers ont tous été caractérisés par les pyrazolones cristallisées qu'ils fournissent avec l'hydrazine. Dissous dans l'acide sulfurique concentré et traités à 0° par les cristaux des chambres de plomb, ou bien traités à froid par l'éthylate de sodium et le nitrite d'éthyle, ils donnent naissance aux oximes des éthers des homologues supérieurs de l'acide pyruvique



Cette transformation est surtout avantageuse en partant des éthers acétylacétiques α -substitués. La même réaction opérée en solution aqueuse et chlorhydrique au-dessous de 0° donne naissance à la même oxime partiellement saponifiée à l'état d'éther glyoxylique substitué



Si l'on agite à froid un éther acylacétique α -substitué avec une solution aqueuse de soude et de nitrite de soude, l'éther se dissout peu à peu. La solution acidifiée par l'acide acétique donne de l'acide carbonique et la monoxime d'une α -dicétone



M. WYROUBOFF, à propos du mémoire de M. Coffignier, paru dans le *Bulletin*, entretient la Société de ses recherches sur la solubilité du bleu de Prusse.

M. BÉHAL présente un mémoire de M. Rabischong : *action des chlorures tétrazoïques sur l'oxalacétate d'éthyle*.

MM. Paul THIBAUT et VOUSANOS déposent une note sur *une nouvelle méthode d'analyse organique*.

M. A. GAUTIER présente une note de MM. J. de Girard et J. Vires sur *le dosage de l'acidité urinaire par le sucrate de chaux*.

M. BÉHAL présente deux notes de M. Henri Alliot : *sur la fermentation des cidres ; sur une nouvelle preuve de la résistance cellulaire des saccharomyces et sur une nouvelle application de cette propriété à l'industrie de la distillerie*.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 13 JUIN 1902.

Présidence de M. JUILLARD, président.

M. PIERRON a préparé quelques cyanamides aromatiques dans le but d'étudier leurs propriétés.

Il a utilisé la méthode d'Hoffmann, en remplaçant l'oxyde de plomb comme agent de désulfuration, par l'oxyde de cuivre :



Une molécule de sulfo-urée est dissoute à l'ébullition dans 2,5 molécules de potasse et 10 fois son poids d'eau ; la solution est additionnée par petites portions de 2 molécules de sulfate de cuivre en solution concentrée et bouillante et l'ébullition est maintenue jusqu'à ce que la saveur amère caractéristique des sulfo-urées monosubstituées ait disparu, c'est-à-dire 15 minutes au plus. Après refroidissement, la solution filtrée est précipitée par l'acide acétique ; il est bon d'ajouter cet acide d'abord jusqu'à l'apparition d'un louche persistant, de filtrer alors pour séparer de petites quantités d'un produit visqueux, et d'achever ensuite la saturation de la liqueur.

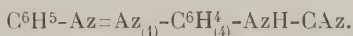
Les cyanamides se déposent ainsi, en lamelles cristallines à peu près pures.

L'avantage du cuivre sur le plomb dans la désulfuration est de fournir un sulfure pulvérulent qui permet d'opérer à l'ébullition, la désulfuration est aussi plus rapide qu'au bain-marie sans que l'attaque par l'alcali de la sulfo-urée ou de la cyanamide avec perte d'ammoniaque soit sensiblement modifiée; en outre, la filtration et les lavages sont plus faciles.

Propriétés. — Jusqu'ici trois cyanamides ont été décrites par Cloez, Hoffmann, Voltmer, etc., la phényl, l'orthotolyl, l' α -naphtyl. M. Pierron a préparé, suivant le procédé exposé plus haut, la méta, la paratolyl, et la β -naphtyl-cyanamide. Leur forme cristalline, leur solubilité dans les divers solvants, leur caractère d'acide faible, leur transformation en urée monosubstituée par les acides minéraux sont semblables; les points de fusion en sont, pour le métatolyl 28°, pour la paratolyl 66°, pour la β -naphtyl 105°.

Toutes donnent des sels alcalins solubles dans l'eau.

Actions du chlorure de diazobenzol. — Par addition lente d'une molécule de chlorure de diozobenzol en solution aqueuse à une quantité correspondante de solution du sel de potasse de la cyanamide, refroidie à 0°, il se précipite un corps de couleur chamois cristallin, qui après recristallisation dans l'alcool bouillant où il est très soluble fond à 163°; il est peu soluble dans le benzène et le chloroforme froids; assez à chaud, moyennement dans l'éther, à peu près insoluble dans l'eau. Sa solution à 0,5 p. 1000 dans l'eau légèrement ammoniacale teint en jaune la laine et la soie. C'est le paracyanamido-azobenzol



Constitution. — Ce corps jouit de propriétés acides. Il se dissout en brun rouge dans les alcalis, en donnant des sels; celui de potassium a été isolé à l'état cristallin. On peut donc admettre dans la molécule la présence d'un hydrogène salifiable. La position para de la substitution est démontrée par deux faits :

1° Si l'on fait agir à température ordinaire une solution aqueuse de chlorure de cyanogène sur une solution alcoolique de paramido-azobenzène, que l'on précipite par l'eau, et épuise le produit séparé par une solution de potasse faible, la solution brune ainsi obtenue, neutralisée par un acide, dépose précisément du cyanamido-azobenzol fusible à 163°;

2° D'autre part, il a été reconnu que l'hydroxylamine, agissant sur les cyanamides fournit, entre autres produits, la base dont celles-ci dérivent et l'urée monosubstituée correspondante. Or, la solution alcoolique à 10 p. 100 du cyanamido-azobenzol, par diges-

tion de plusieurs jours avec un mélange équimoléculaire de chlorhydrate d'hydroxylamine et de potasse caustique, donne après évaporation à sec, un résidu qui après lavage à l'eau, abandonne au benzène froid des quantités notables de paramido-azobenzène.

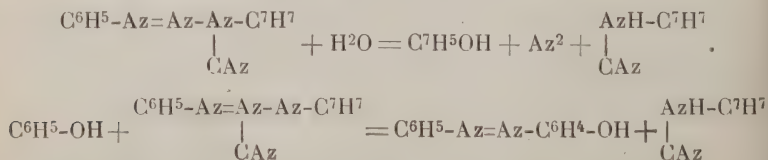
Enfin, la fonction cyanamide y est mise en évidence par la transformation que lui fait subir l'acide chlorhydrique ajouté dans la proportion de 15 p. 100 à la solution alcoolique de cyanamido-azobenzène en 2 ou 3 jours à froid, en 1 heure ou 2 au bain-marie, il le transforme en un corps insoluble dans l'eau, en paillettes jaunes fusibles à 234°; ce nouveau corps est modérément soluble dans l'alcool et l'éther, fort peu dans le benzène et le chloroforme : c'est l'urée correspondant au cyanamido-azobenzol.



La potasse à 25 p. 100, l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau ne semblent pas l'attaquer à l'ébullition.

Homologues. — L'action du chlorure de diazobenzol sur la métatolylcyanamide donne un corps fondant à 119°, et sur l'orthotolylcyanamide un corps fusible à 158°, de propriétés analogues à celles du dérivé phénylé.

Cas particulier. — Si l'on tente cette réaction avec la paratolylcyanamide, il se forme au début un précipité d'aspect analogue à celui que donnent les opérations précédentes; mais il ne tarde pas à se rassembler en masses pâteuses qui se décomposent en dégageant de l'azote et, même dans l'eau glacée, donnent parfois des explosions partielles. Lorsque le dégagement gazeux est terminé, il se trouve en suspension dans le liquide, de la p.-tolylcyanamide, avec plus ou moins de phénol et de para-oxyazobenzol; ces produits proviennent bien réellement du précipité d'abord formé, car isolé de la solution et abandonné dans de l'eau glacée, il donne nettement naissance à ces substances; d'après cela, on pourrait voir dans ce corps instable un dérivé diazocyanamidé qui, au contact de l'eau, engendrerait du phénol et du para-oxyazobenzol, en présence de tolylcyanamide :



Ce produit intermédiaire doit se former dans la préparation du

cyanamido-azobenzol et de ses deux homologues, et se transposer ensuite, car, surtout pour ces derniers, le commencement de l'opération est accompagné d'un dégagement d'azote sensible et de la formation d'un léger dépôt goudronneux, qui cessent ensuite, sans doute lorsque la transposition en para est accélérée par une masse plus considérable de produits déjà transposés.

Société chimique de Paris. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 27 JUIN 1902.

Présidence de M. P. SABATIER, président.

M. DE REY-PAILHADE décrit une série d'expériences instituées pour examiner l'action de l'acide azoteux libre sur le philothion. Il résulte de ces essais que l'acide azoteux libre détruit rapidement le philothion à la température de 40° et plus lentement à la température ordinaire. De nouvelles recherches seront faites pour déterminer les produits formés pendant cette réaction.

M. J. ALOY fait part à la Société de ses recherches sur une nouvelle classe de composés de l'uranium, les peruranates rouges. Il indique plusieurs modes de préparation de ces corps. Le plus simple paraît le suivant : on forme de l'hydrate peruranique par action de H_2O_2 sur un sel soluble d'uranium. Cet hydrate bien lavé est additionné d'une petite quantité de H_2O_2 , puis de son volume d'alcool et enfin traité par une solution diluée d'alcali (KOH ou NaOH) bien exempte de carbonate. Dans ces conditions il se forme une solution jaune tandis que la peruranate rouge se précipite. L'excès d'alcali est enlevé par des traitements à l'alcool méthylique.

L'auteur décrit les principales propriétés de ces corps nouveaux dont il se réserve l'étude.

M. FRÉBAULT (P.) parle de ses recherches sur les composés du bismuth. Il a préparé par voie sèche les chlorures doubles anhydres de bismuth et de potassium $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$, de bismuth et de sodium $\text{BiCl}_3 \cdot \text{NaCl}$. Dans un tube en verre de bohème placé sur une grille à gaz, il fait agir sur le chlorure alcalin des vapeurs de

trichlorure de bismuth produites par l'action d'un courant de chlore sur du bismuth fondu. Il a obtenu par un procédé analogue les combinaisons correspondantes du tribromure de bismuth avec les bromures alcalins, en entraînant les vapeurs de brome par un courant d'anhydride carbonique. L'auteur a également préparé un bromhydrate de bromure de bismuth en dissolvant de l'oxyde de bismuth dans une solution saturée d'acide bromhydrique et en faisant cristalliser.

MM. SABATIER et SENDERENS exposent une nouvelle méthode de synthèse du méthane, qui consiste à hydrogéner en présence des métaux divisés, l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique. Avec le nickel réduit de son oxyde, l'hydrogénation de l'oxyde de carbone commence au-dessous de 200° et s'opère facilement vers 250° en donnant exclusivement du méthane. Au-dessus de 280° , intervient une réaction spéciale du nickel sur l'oxyde de carbone qui donne du charbon très divisé et du gaz carbonique. La production de ce dernier gaz augmente avec la température et pour une même température avec la diminution d'hydrogène.

Le gaz carbonique s'hydrogène également en présence du nickel divisé, mais l'hydrogénation est plus lente et ne s'opère que vers 300° .

Le cobalt réduit se comporte comme le nickel vis-à-vis de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique pour provoquer leur hydrogénation et les convertir en méthane.

Avec la mousse et le noir de platine, la mousse de palladium, le fer réduit de son oxyde on ne constate aucune hydrogénation de CO ou de CO². — Le cuivre réduit n'exerce pas non plus d'influence hydrogénante vis-à-vis de l'oxyde de carbone, mais il a une action spéciale et lente vis-à-vis de l'anhydride carbonique qui à son contact au-dessus de 400° , s'hydrogène partiellement et se transforme en oxyde de carbone.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 131. — Sur l'état pâteux que prend l'aluminium au voisinage de son point de fusion et sur l'application de cette propriété à la division de ce métal; par M. Albert GRANGER.

L'aluminium, à la température ordinaire, est un métal dur. Quand on cherche soit à le couper, soit à le diviser, au moyen des instruments dont on dispose ordinairement dans les laboratoires (scie ou ciseau à froid), on éprouve de grandes difficultés par suite de la résistance du métal.

Chauffé au voisinage de 600°, le métal change de structure et ses propriétés de ténacité et de dureté sont profondément modifiées. L'aluminium devient grenu et, sous cet état, il peut être facilement brisé; si l'on élève la température suffisamment, le métal se laisse écraser. Il est devenu absolument pâteux.

L'observation de ce phénomène a dû être faite certainement au début de la métallurgie de ce métal, mais il est singulier que ce fait ne soit pas signalé dans les ouvrages (au moins dans ceux que j'ai eus sous la main), qui font mention des propriétés physiques du métal. Si j'insiste sur cette propriété intéressante, que l'on rencontre plus ou moins développée chez d'autres métaux, c'est qu'elle est susceptible d'application pratique.

L'aluminium se rencontre souvent dans le commerce en plaques dont les dimensions sont assez considérables pour empêcher leur introduction dans les vases dont on fait usage dans les laboratoires. On peut le diviser aisément en morceaux aussi petits qu'on le désire en opérant comme je vais l'indiquer.

Le lingot d'aluminium est chauffé (de préférence dans une moufle à gaz) jusqu'au rouge sombre. A partir de ce moment l'aluminium est moins résistant qu'à la température ordinaire. On laisse s'élever la température jusqu'à ce que le métal puisse être traversé par la lame d'un couteau en exerçant une légère pression. L'aluminium peut alors être découpé en tranches. Il présente une coupure à texture très grenue, plus favorable à l'attaque par les réactifs que la texture serrée qu'il possédait à froid.

En opérant sur de petites quantités à la fois, on arrive également à le concasser au mortier, comme le zinc. Si l'on cherche à opérer

sur de trop grandes quantités, les grains s'agglomèrent sous la pression du pilon.

**N° 132. — L'essai micrométrique des minerais d'or ;
par M. GUERREAU.**

Il arrive souvent dans l'essai des minerais d'or pauvres, dans l'essai des *slimes*, *tailings* et autres résidus du traitement des minerais aurifères que la parcelle d'or, résultat de l'essai, mise dans la balance accuse un poids nul ou trop faible pour que l'on puisse affirmer son exactitude. Harkort et Plattner (Probirkunst) mesuraient les petits boutons obtenus dans la coupellation de ces minerais à l'aide de deux règles d'ivoire disposées comme celles du pyromètre de Wedgwood et graduées à l'aide de sphères d'or de poids connu. Les résultats étaient peu exacts car les boutons étaient aplatis d'un côté et souillés d'argent. Goldschmidt proposa l'usage du micromètre pour mesurer les sphères et Gozdorf (*Chem. News*, 1886) trouva le moyen d'amener l'or à l'état de sphère parfaite au moyen de la perle d'acide borique.

J'ai fait quelques essais pour déterminer l'exactitude de cette méthode qui jusqu'à présent n'est point entrée dans la pratique courante des essais.

Le bouton d'or et d'argent est obtenu comme à l'ordinaire, mais on doit soigner son départ par l'acide nitrique de façon à ce que l'attaque ne procède que lentement et que si l'or se divise, il se divise le moins possible. Le bouton aplati est mis dans un petit creuset en porcelaine et traité à froid pendant 5 minutes par de l'acide nitrique de densité 1,18 (22° B.) puis chauffé pendant 10 minutes à une très douce chaleur. On le traite ensuite à une température un peu plus élevée, pendant 10 minutes, par de l'acide nitrique de densité 1,29 (32° B.). Si, au début de l'attaque, on employait un acide trop fort et une trop haute chaleur, l'or serait réduit à un état de division tel qu'il serait difficile d'éviter des pertes. On lave à l'eau, on décante et on sèche à l'étuve. Il est nécessaire d'employer une très douce chaleur pour évaporer les dernières traces d'eau ; si, en effet, l'eau était chassée trop rapidement et surtout si elle bouillait, l'or se disperserait et il y aurait perte.

En général, il n'est pas nécessaire d'inquarquer, l'argent contenu dans la litharge de l'essai suffisant amplement.

On fond au chalumeau sur un fil de platine une perle d'acide borique et tandis qu'elle est chaude on la presse sur la parcelle

d'or qui adhère fortement. En refondant la perle, l'or est amené à l'état de sphère. Il arrive, parfois, que l'on obtient deux sphères au lieu d'une ; il est impossible de réunir ces deux sphères à l'intérieur de la perle ; on doit dans ce cas dissoudre l'acide borique et recommencer l'opération. Quoique la grande viscosité du fondant empêche l'or de s'allier au platine, il est toutefois prudent de faire la perle aussi grosse que possible.

On dissout l'acide borique et l'on mesure la sphère au microscope sur un petit verre de montre. Un grossissement de 100 à 150 est très convenable pour ces essais, mais on doit vérifier soi-même la valeur des divisions de l'oculaire à l'aide d'un millimètre objectif divisé en 100 parties. On mesure la sphère dans 6 ou 8 positions différentes et l'on prend la moyenne des valeurs obtenues. En opérant ainsi, des différences de diamètre allant jusqu'à 0^{mm},03 n'exercent aucune influence appréciable sur les résultats. En général, les sphères sont très régulières ; la plus grande variation que j'aie observée était sur une grosse sphère de 0^{mm},799 de diamètre et pesant 5^{mgr},3. La différence entre les deux mesures extrêmes était de 0^{mm},036 soit 4,5 0/0. Sur les petites sphères les variations sont nulles ; si, du reste, on observait une trop grande irrégularité, on en serait quitte pour refondre la sphère. En général, on peut dire que plus petite est la sphère, meilleurs sont les résultats. Il n'est pas à conseiller d'évaluer par cette méthode des quantités d'or dépassant 6 à 7 milligr., mais par contre il n'y a pour ainsi dire pas de limite à la petitesse des sphères dont l'évaluation est possible ; la plus petite sphère que j'aie obtenue pesait 0^{mgr},04. Gozdorf mesurait les très petites sphères dans la perle d'acide borique. Cette méthode ne m'a pas donné de bons résultats ; l'acide borique fondu est en effet très réfringent, et il se forme en outre autour de la sphère une sorte de halo-lumineux qui empêche de distinguer nettement les bords.

Le poids d'une sphère d'une substance dont on connaît la densité se déduit de la formule :

$$P = \frac{\pi \times d^3 \times D}{6},$$

dans laquelle d représente le diamètre de la sphère, D la densité de la substance et de laquelle on tire :

$$P = 10,123 \times d^3,$$

constante à l'aide de laquelle on détermine le poids d'une sphère d'or ayant pour diamètre une division du micromètre. Il ne reste plus qu'à multiplier le chiffre ainsi obtenu par le cube du nombre

de divisions de la sphère pour avoir son poids. On peut ensuite peser la sphère à la balance, comme contrôle. Gozdorf employait 19,5 comme densité de l'or. Cette valeur donne des résultats qui sont environ $1\frac{1}{4}$ 0/0 trop forts. J'ai employé la densité de 19,33 déterminée par Gustave Rose et qui est généralement acceptée comme la densité de l'or fondu.

Les expériences suivantes résumées dans le tableau ci-dessous, rendront compte du degré d'exactitude qu'on peut attendre de cette méthode. On verra que les différences pour cent entre les poids de la balance et ceux du micromètre semblent considérables, mais elles sont en grande partie illusoires et dues principalement à l'impossibilité de déterminer avec certitude à la balance le 20^e et même le 10^e de milligramme. Pour le prouver j'ai pesé ensemble les sphères 3, 6, 7 et 8. Le poids à la balance était de 14 milligr.; le poids micrométrique de 13^{mgr},939 soit une différence de — 0.43 0/0. A ces sphères, j'ai ajouté les sphères 2, 5, 12 et 13; le poids à la balance était de 28^{mgr},4; le poids micrométrique 28^{mgr},355 soit une différence de — 0,15 0/0.

NUMÉRO.	DIAMÈTRE en centièmes de millimètre.	POIDS à la balance en milligr.	POIDS micrométrique en milligr.	DIFFÉRENCE p. 100.
1.....	27.2	0,2	0,204	+2.00
2.....	34.5	0,45	0,415	—7.77
3.....	56.5	1,9	1,83	—3.68
4.....	56.6	1,95	1,836	—5.84
5.....	56.9	1,95	1,861	—4.56
6.....	60.0	2,2	2,189	—0.5
7.....	61.5	2,25	2,332	+4.53
8.....	61.9	2,4	2,401	+0.04
9.....	62.0	2,5	2,411	—3.56
10.....	79.7	5,4	5,117	—5.22
11.....	79.9	5,3	5,167	—2,51
12.....	82.7	5,75	5,733	—0.33
13.....	85.9	6,7	6,407	—4.37

**N° 133. — Sur les virages aux thionates de plomb;
par MM. LUMIÈRE frères et SEYEWETZ.**

En étudiant les réactions produites dans l'opération du virage fixe combiné des épreuves sur papier ou chlorocitrate d'argent, nous avons constaté que l'acide pentathionique intervient dans cette opération (1).

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 27, p. 149.

D'après nos recherches ce corps semble prendre naissance pendant la préparation du virage fixage, après que l'alun et l'hypo-sulfite de soude ont été dissous dans l'eau bouillante.

Nous avons montré, en outre, que si, dans la formule normale du viro-fixateur, on supprime le sel de plomb, le virage devient inactif et que cette inactivité se manifeste seulement lorsque deux des éléments du viro-fixateur, l'alun et l'hypo-sulfite de soude, ont été dissous dans l'eau froide. Elle ne subsiste pas quand les réactifs ont été dissous dans l'eau bouillante et que le mélange est abandonné jusqu'au lendemain avant l'addition du sel d'or.

Enfin, nos essais ont prouvé qu'on peut également rendre actif le virage sans plomb en remplaçant l'action de l'alun par celle de l'acide pentathionique.

Dans la présente étude, nous avons examiné comment se comporte le viro-fixateur si on y laisse le sel de plomb, mais en supprimant l'or, et en employant l'acide pentathionique à la place de l'alun.

Le mélange ainsi formé d'acétate de plomb, d'hypo-sulfite de soude et d'acide pentathionique, vire assez bien et donne des tons sensiblement plus frais que ceux obtenus avec le sel de plomb, l'alun et l'hypo-sulfite de soude dissous dans l'eau bouillante.

En remplaçant l'acide pentathionique et l'acétate de plomb par une quantité égale de pentathionate de plomb (solution d'acide pentathionique neutralisée par le carbonate de plomb) les mêmes résultats peuvent être obtenus.

Ces constatations nous ont amenés à essayer l'addition, à l'hypo-sulfite de soude dissous dans l'eau, de quantités croissantes d'une solution de pentathionate neutre de plomb, et à examiner les propriétés viro-fixatrices de ces mélanges.

Composition du virage-fixage au pentathionate de plomb.

Nous avons pu obtenir avec une quantité suffisante de solution de pentathionate de plomb, des viro-fixateurs donnant des résultats comparables à ceux que fournissent les sels d'or.

La formule qui nous a paru donner le meilleur résultat est la suivante :

Solution de pentathionate neutre de plomb à 21° B (préparée en saturant une solution d'acide pentathionique à 10° B par du carbonate de plomb)	1 lit.
Hypo-sulfite de soude cristallisé	250 gr.

On introduit les cristaux d'hypo-sulfite de soude dans la solution

de pentathionate de plomb, qui est agitée jusqu'à dissolution complète des cristaux ; puis, on filtre pour séparer le précipité formé.

Introduction d'or dans le virage au pentathionate de plomb.

En additionnant le virage au pentathionate de plomb d'une quantité de chlorure d'or égale à celle que renferme le virage-fixage ordinaire (de 0^{sr},6 à 1 gr. par litre), on obtient pour les épreuves au citrate d'argent des tons notablement plus noirs et plus frais qu'avec ce dernier.

Comparaison du virage au pentathionate de plomb avec les divers virages aux sels de plomb.

Nous avons comparé les résultats des divers virages à base de sel de plomb préconisés jusqu'ici comme les meilleurs succédanés des virages à l'or avec ceux du virage au pentathionate de plomb ; ces derniers se sont montrés notablement supérieurs à tous les autres.

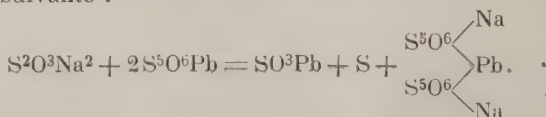
Altération des images dans l'air humide.

Les épreuves traitées par le pentathionate de plomb ne nous ont pas paru s'altérer sensiblement plus dans l'air humide que celles traitées par les virages à l'or et au plomb.

L'altération ne semble se produire que si l'hyposulfite de soude n'a pas été complètement éliminé de l'épreuve ; le phénomène est alors analogue à celui qu'on observe avec le virage à l'or.

Théorie de l'action de l'hyposulfite de plomb sur le pentathionate de plomb.

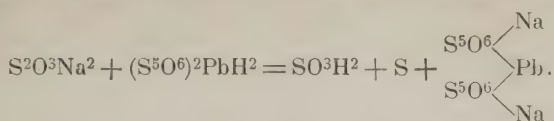
L'analyse nous a montré que le précipité produit par le mélange des solutions d'hyposulfite de soude et de pentathionate de plomb est formé de soufre et de sulfite de plomb. Les poids respectifs des substances recueillies permettent d'admettre pour la réaction, l'équation suivante :



Pentathionate double
de plomb et de soude.

Si l'on utilise le pentathionate acide de plomb, à la place du sel

neutre, le précipité formé ne contient plus que du soufre; il y a dégagement d'acide sulfureux, d'après l'équation suivante :



Détermination de la composition de l'image virée.

Pour déterminer la composition de l'image virée au pentathionate de plomb, en évitant les causes d'erreur pouvant provenir du couchage du papier, on étend l'émulsion au citrate d'argent sur des plaques de verre. Après dessiccation, les plaques sont exposées à la lumière jusqu'à obtention du noircissement maximum.

Les plaques ainsi impressionnées sont lavées sommairement, pour éliminer la majeure partie des sels solubles, puis soumises à l'action du virage-fixage pendant des temps variables. Après cette opération, les plaques sont lavées complètement, pour éliminer toute trace de sels solubles, puis soumises à l'analyse. En examinant par transparence la couche métallique substituée dans l'opération du virage, nous constatons que sa couleur brun violacé est tout à fait comparable à celle qu'on obtient dans un bain de virage renfermant de l'or. Cette couleur semble donc ne pas caractériser un métal déterminé, mais varier suivant les conditions dans lesquelles ce métal s'est déposé.

Pour déterminer d'une façon précise la composition de l'image virée, il faut tenir compte de l'action du virage sur l'émulsion au chlorocitrate d'argent n'ayant pas subi l'influence de la lumière. On a analysé cette émulsion après sa digestion dans le virage au pentathionate de plomb, puis lavage complet.

Nous avons reconnu qu'il se produit dans ce cas un dépôt de soufre comme avec le virage à l'or (1), mais dans des proportions beaucoup plus grandes; malgré l'absence d'argent réduit, il se dépose dans la couche une quantité notable de soufre.

Cet élément se retrouve évidemment après traitement de l'émulsion noircie par le virage au pentathionate de plomb; mais sa présence ne peut pas être attribuée à l'action de ce virage sur le chlorocitrate d'argent ayant subi l'influence de la lumière.

On peut admettre que la présence du soufre est due à une décomposition de l'hyposulfite ou du pentathionate, indépendante de la présence de l'argent réduit.

⁽¹⁾ Bull. Soc. chim., t. 27, p. 147.

La quantité de soufre ainsi précipitée varie peu suivant la durée du contact des plaques avec la solution viro-fixatrice.

Voici les résultats moyens d'une série d'analyses faites sur l'émulsion immergée, pendant des temps variables, dans le mélange de pentathionate de plomb et d'hyposulfite de soude :

Durée de l'immersion des plaques dans le virage au pentathionate de plomb.	Argent.	Plomb.	Soufre.
Digestion pendant 20 minutes dans le virage.	77.90	6.70	15.40
— 1 h. 30 m. —	62.36	21.84	15.98

Conservation du virage au pentathionate de plomb.

Nous avons vu plus haut que le corps, résultant de l'action du pentathionate de plomb sur l'hyposulfite de soude, peut être considéré comme un pentathionate double de soude et de plomb, qui constitue l'élément actif du virage.

La solution de ce pentathionate double de soude et de plomb n'est pas très stable : on constate qu'après avoir été clarifiée par filtration, elle se trouble lentement; un précipité cristallin se dépose et en même temps l'activité du virage diminue. Après 3 semaines cette diminution devient très appréciable; après 3 mois environ, le virage est presque inactif.

Nous avons recherché la nature du dépôt provenant de la décomposition lente du virage. En l'examinant au microscope, on voit qu'il est formé de 3 substances dont l'une, qui n'apparaît plus à la fin de la décomposition, constitue une très faible partie du mélange. Cette substance est formée par de petits prismes incolores, insolubles dans l'eau froide, à peine solubles dans l'eau bouillante et dans l'hyposulfite de soude à chaud.

La substance amorphe qui constitue l'un des deux éléments principaux du mélange est du soufre. On peut facilement le séparer de l'autre par lavages répétés au sulfure de carbone.

Enfin le composé cristallisé en paillettes incolores a été analysé. Les résultats de son analyse, rapprochés de l'étude de ses propriétés nous ont montré que ce corps est de l'*hyposulfite de plomb*.

Quant à la substance cristallisée en prismes incolores, insolubles dans l'eau, dont il ne se forme qu'une petite quantité, c'est un sel de sodium; nous n'avons pas pu en établir avec certitude l'identité, mais sa composition correspond à celle d'un dithionate.

Peut-être ces produits proviennent-ils d'une réaction ultérieure du pentathionate double de plomb et de soude sur l'excès d'hyposulfite de soude.

La décomposition lente qui a lieu dans les virages au penta-

thionate de plomb se produit également dans les solutions de sel, non additionnées d'hyposulfite de soude. Il en est ainsi de la solution d'acide pentathionique qui, même diluée, se décompose à la longue en déposant du soufre et dégagant de l'acide sulfureux.

En raison de l'instabilité de ces solutions, le virage au pentathionate de plomb, malgré les intéressants résultats qu'il fournit, n'a pu recevoir d'application pratique.

Emplis des divers thionates de plomb.

Nous avons comparé dans leurs résultats : d'une part, le virage au pentathionate de plomb, préparé suivant la formule ci-dessus ; d'autre part, des solutions renfermant la même quantité d'hyposulfite de soude et un poids de l'un des corps suivants correspondant à peu près à celui du pentathionate :

Hyposulfite de plomb.
Dithionate de plomb.

Trithionate de plomb.
Tétrathionate de plomb.

L'hyposulfite de plomb dissous dans l'hyposulfite de soude ne produit qu'un virage très faible et donne des images ternes, même s'il est dissous à saturation.

Le dithionate de plomb vire assez bien les épreuves, mais il donne des résultats notablement inférieurs à ceux du pentathionate.

Le trithionate de plomb se comporte à peu près comme le dithionate.

Le tétrathionate de plomb fournit les virages qui se rapprochent le plus de ceux obtenus avec le pentathionate.

Toutes ces solutions présentent aussi peu de stabilité que celles renfermant le pentathionate de plomb ; elles sont donc sans intérêt pratique.

N° 134. — Appareil d'étude pour les actions de contact. Cas de la spirale de platine ; par M. A. TRILLAT.

Je montrerai ultérieurement que les substances dites de contact ont un rôle beaucoup plus considérable que celui d'agent d'oxydation : je n'envisagerai dans cette note que le cas des phénomènes d'oxydation provoqués par une spirale de platine incandescente et me bornerai à décrire l'appareil qui m'a servi.

Les conditions à réaliser pour la bonne marche d'un appareil d'étude des actions de contact au moyen d'une spirale de platine incandescente sont les suivantes :

1° L'action de contact doit être limitée. Il est évident, en effet,

que si le produit immédiat d'oxydation se trouve en contact prolongé avec la spirale de platine incandescente, il subit l'action d'une dissociation avancée ;

2° Pour la même raison, il est nécessaire qu'après le contact des vapeurs des corps étudiés, celles-ci soient immédiatement refroidies et captées. Le refroidissement de l'appareil dans lequel a lieu l'oxydation s'impose donc comme une nécessité afin d'éviter les actions superposées de la dissociation ;

3° La spirale de platine doit pouvoir être portée à l'incandescence sans qu'il soit nécessaire de chauffer extérieurement les parois qui la renferment ;

4° Le dispositif adopté doit permettre de faire varier la température afin de pouvoir, en quelque sorte, amorcer la réaction à la température qui lui est le plus convenable.

Description de l'appareil pour l'étude des actions de contact par la spirale de platine. — L'appareil se compose d'un tube en verre mince dans lequel se trouve la spirale de platine ; la longueur du tube est de 10 à 15 centimètres et son diamètre de 8 millimètres environ.

Le tube en verre est disposé verticalement ; à sa partie supérieure s'engage un tube en laiton ou en argent de 6 millimètres de diamètre extérieur. Les deux tubes sont fixés l'un à l'autre au moyen d'une ligature en caoutchouc ; à la partie inférieure du tube en verre se trouve également fixé de la même manière un tube en cuivre de même dimension.

Ces deux tubes métalliques sont réunis par une spirale de platine soudée aux deux extrémités.

Toute cette partie du système dont on vient de faire la description se trouve placée dans un récipient cylindrique en verre d'une longueur de 25 à 30 centimètres sur 8 de large.

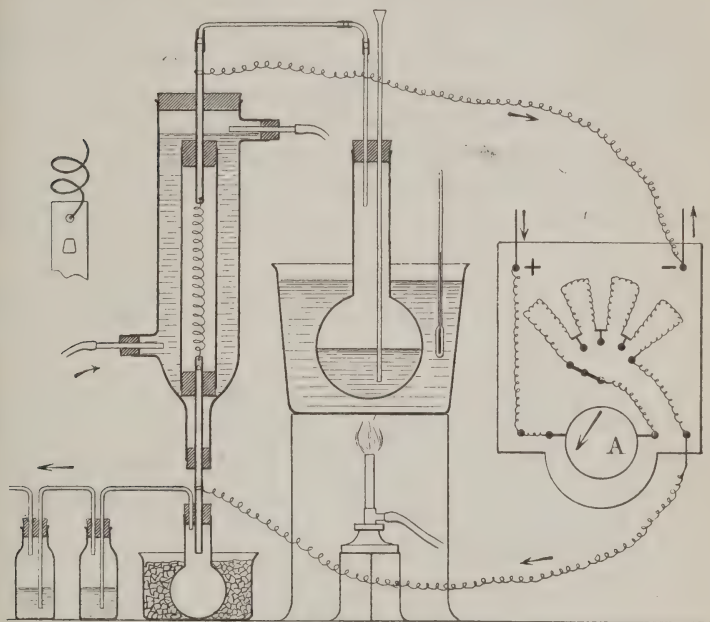
Ce récipient est destiné à la réfrigération des vapeurs ayant subi le contact de la spirale incandescente.

Une allonge semblable à celles qui sont employées dans les laboratoires remplit parfaitement le but ; l'extrémité supérieure du tube en cuivre traverse un bouchon en liège qui ferme l'orifice de l'allonge disposée verticalement tandis que l'extrémité inférieure du tube métallique s'engage dans la partie rétrécie de l'allonge dans laquelle il est maintenu par un autre bouchon en liège du plus petit diamètre.

Au moyen de deux tubulures latérales on fait arriver de l'eau par le bas de l'allonge. L'excès de liquide s'écoule par la tubulure supérieure.

En résumé, cette partie de l'appareil qui en est d'ailleurs l'élément fondamental, a pour but d'empêcher une trop grande élévation de la température de la chambre d'oxydation.

Il reste à décrire le dispositif employé pour envoyer les produits à l'état de vapeurs dans la chambre à oxydation, la façon dont les produits seront recueillis, enfin le procédé par lequel l'amorçage de l'incandescence de la spirale de platine est obtenu.



Appareil de laboratoire pour l'étude des phénomènes de contact
par la spirale de platine.

Le produit à expérimenter est placé dans un ballon d'une capacité variable selon les cas (100 à 500 cc.); ce ballon est chauffé directement à la flamme ou dans un bain-marie. Le ballon, dont le col est peu élevé afin d'éviter la condensation des vapeurs entraînées, est muni d'un bouchon à deux trous; dans l'un de ceux-ci s'engage un tube coudé à angle droit d'un diamètre de 7 à 8 millimètres. La branche extérieure placée juste à hauteur de l'extrémité supérieure du tube de cuivre est reliée à lui par un caoutchouc à vide de 5 à 6 centimètres de longueur. Par l'autre ouverture passe un tube qui plonge jusqu'au fond du ballon et dont l'autre extrémité peut être en communication avec un flacon

contenant de l'acide sulfurique ou avec un flacon contenant de la soude.

La partie destinée à condenser les vapeurs se compose d'un ballon de 100 à 200 cc. de capacité muni d'un bouchon à deux trous dans l'un desquels s'engage l'extrémité inférieure du tube de laiton de la chambre d'oxydation ; l'autre trou est traversé par un tube qui communique avec une série de 5 ou 6 flacons laveurs, les uns vides, les autres contenant de l'eau ou divers réactifs. Le ballon et les flacons sont refroidis au moyen de la glace pilée. L'entraînement du liquide à l'état de vapeurs dans la chambre d'oxydation est obtenu par le passage d'un violent courant d'air, provoqué par l'aspiration d'une simple trompe de laboratoire.

L'incandescence de la spirale de platine est produite par un courant électrique passant par le tube de laiton qui joue le rôle à la fois de tube adducteur pour la conduite des vapeurs et de fil conducteur.

Avant de se rendre dans la chambre d'oxydation, le courant électrique traverse un rhéostat : enfin un ampère-mètre indique l'intensité du courant.

Les dimensions du fil de platine qui joue le rôle de substance oxydante doivent être en rapport avec l'intensité du courant dont on dispose. La spirale est confectionnée en enroulant le fil de platine autour d'une petite baguette de verre, les deux bouts sont soudés aux deux extrémités des tubes de laiton. Ce n'est que lorsque cette soudure est faite que l'on confectionne le joint du tube de verre, c'est-à-dire de la chambre d'oxydation, avec les deux tubes de cuivre portant la spirale de platine. Au lieu d'un fil de platine, on peut employer un fil de palladium, de cuivre ou de tout autre métal.

Il est bon de remarquer que les explosions ne peuvent pas se produire dans le courant des opérations. Elles sont limitées dans l'espace de la chambre d'oxydation. Or, comme celle-ci est d'un diamètre très étroit et d'une capacité très restreinte, l'explosion est considérablement atténuée et ressemble plutôt à une déflagration dans les cas rares où il s'en produit.

L'explosion ne peut pas se propager en avant ni en arrière de l'appareil parce que les tubes d'adduction sont d'un diamètre encore plus petit que celui de la chambre à air, et que, de plus, ils contiennent des fragments de toile métallique qui s'opposent à la pénétration de la flamme.

Les conditions de bon fonctionnement de l'appareil sont ainsi

assurées et cela jusqu'à complet épuisement du produit expérimenté.

Fonctionnement de l'appareil. — L'appareil étant disposé comme il vient d'être indiqué, on procède de la manière suivante lorsqu'il s'agit d'étudier l'action de contact sur les vapeurs d'un corps. Prenons l'exemple des alcools. Parmi les alcools, les uns sont facilement entraînaibles par un simple courant d'air, comme l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, etc.; d'autres tels que les alcools butyliques, amyliques, nécessitent l'intervention du chauffage qui parfois doit s'élever jusqu'au point d'ébullition du liquide. Enfin, d'autres alcools sont solides à la température ordinaire, difficilement entraînaibles. Cette difficulté a pu être tournée, grâce à la propriété que j'ai trouvée d'après laquelle l'action de contact pour les alcools, s'exerce plus facilement en présence de la vapeur d'eau.

Il en résulte que selon la nature du corps, on devra opérer d'une manière différente. Dans le cas d'un alcool à point d'ébullition très peu élevé, c'est-à-dire facilement entraînable par l'air, on opère sur 50 à 100 cc. que l'on verse dans le ballon d'entraînement. On fait passer un courant d'eau dans le réfrigérant contenant la chambre d'oxydation et on a soin de garnir de glace les récipients dans lesquels se trouvent les flacons destinés à retenir les vapeurs oxydées. On fait passer alors un courant d'air dans le liquide après avoir déterminé à l'avance le débit d'air fourni par l'aspiration de la trompe. Après 1 à 2 minutes, on règle le courant électrique dans la spirale de platine en ayant soin de commencer par une faible intensité, on augmente graduellement jusqu'à ce que l'on voie le fil de platine devenir incandescent. A ce moment, le phénomène d'oxydation commence.

On supprime alors brusquement l'introduction du courant et on observe si l'incandescence subsiste. Dans ce cas, l'opération continue sans qu'il soit besoin d'employer le courant électrique, l'oxydation fournissant la quantité de chaleur nécessaire pour le maintien de l'incandescence.

Dans le cas où l'incandescence ne se maintient pas, l'alcool expérimenté n'est pas auto-oxydable (dans les conditions dans lesquelles on opère), il y a lieu alors de maintenir le courant électrique pendant la durée de l'opération; tel est le cas par exemple, pour l'alcool hexylique.

A mesure que l'on s'élève dans les séries, il devient utile de chauffer le liquide. A cet effet, le ballon d'entraînement est placé dans un récipient contenant de l'eau ou de l'huile.

Lorsqu'on opère par entraînement par la vapeur d'eau, on conduit le courant de vapeur dans le ballon renfermant le liquide chauffé à une température de 100° environ. L'aspiration de l'air a pour effet de faciliter l'entraînement du mélange de l'air et de la vapeur d'eau. Dans certains cas, l'opération peut être simplifiée en ajoutant simplement l'eau à l'alcool dans le ballon. On porte le mélange à l'ébullition et on y fait passer le courant d'air.

La durée de l'opération est extrêmement variable, elle dépend aussi de la nature de l'alcool, du mode d'entraînement, de la rapidité du courant d'air, de son état de siccité, de la température du liquide entraîné, de la température extérieure qui influe sur les parois de la partie supérieure du ballon, de la distance qui sépare la surface du liquide du coude de la tubulure latérale, etc.

Une fois l'opération terminée, on met à part le contenu du premier flacon condenseur. Les contenus des autres flacons disposés à la suite sont réunis, ceux qui contiennent divers réactifs tels que bisulfite de soude, eau d'aniline, soude, eau de chaux, liqueurs acides, etc., sont mis de côté.

L'analyse des produits obtenus indique la nature et la marche de la réaction étudiée.

En résumé, dans la marche des opérations, on a soin de tenir compte des facteurs suivants :

- a. Nature et quantité du corps expérimenté ;
- b. Entraînement (air, vapeur d'eau, gaz) ;
- c. Température à laquelle a lieu l'entraînement ;
- d. Quantité d'air et durée de passage ;
- e. Dimensions de la spirale de platine ;
- f. Intensité du courant et degré d'incandescence ;
- g. Température de l'eau du réfrigérant.

Une remarque intéressante est celle que j'ai faite de l'amorçage de la spirale de platine. Celle-ci devient d'autant plus apte à la réaction que son usage a été plus prolongé. On peut supposer que l'état moléculaire du platine subit une modification qui le rend plus apte à exercer l'action de contact.

Ainsi disposé l'appareil peut être utilisé en le réglant aussi bien pour l'étude des synthèses dues à l'action catalytique (1) qu'aux phénomènes d'oxydation ou de dissociation limitées ou avancées.

C'est ainsi qu'en faisant passer un mélange d'acide sulfureux et d'air sur la spirale de platine amorcée, on observe la formation

(1) Dans ce cas, on fait arriver directement dans la chambre contenant la spirale de platine le mélange des vapeurs des deux composants.

instantanée d'anhydride sulfurique ; un courant de vapeur d'eau ammoniacale fournit une quantité notable de nitrate et de nitrite d'ammoniaque. De même dans un autre ordre d'idée. Je démontrerai plus tard que la spirale de platine joue le rôle d'agent de dissociation en régénérant les termes constitutifs de divers éthers.

J'exposerai dans une prochaine note les résultats et les conclusions que m'a fournis l'étude de l'influence de la spirale de platine sur les séries alcooliques de la série grasse et de la série aromatique.

N° 135. — Sur les lactates de mercure ; par M. Marcel GUERBET.

Les lactates de mercure ont déjà été étudiés par Engelhard et Maddrel (1) et par Brüning (2).

Les deux premiers auteurs ont décrit un *lactate mercurieux* insoluble dans l'eau, qui répondrait à la formule $(C^3H^5O^3)^2Hg^2 + 2H^2O$ et un *lactate mercurique basique*, soluble dans l'eau, dont la formule serait $(C^3H^5O^3)^2Hg \cdot HgO$.

Brüning, en se conformant aux indications que les auteurs précédents avaient données pour la préparation de ce dernier sel, obtint, comme eux, un lactate soluble dans l'eau ; il crut l'avoir caractérisé comme un *sel mercurieux* et lui attribua la formule $(C^3H^5O^3)^2Hg^2$.

Devant ces contradictions, j'ai repris l'étude des lactates de mercure et je vais établir que ni le lactate mercurique basique de Engelhardt et Maddrel, ni le lactate mercurieux de Brüning ne sont des composés définis ; ce sont des mélanges du lactate mercurieux de Engelhardt et Maddrel et du lactate mercurique, que j'ai pu isoler à l'état de pureté et dont je donnerai la préparation.

Lactate mercurieux. — Engelhardt et Maddrel l'ont obtenu en mélangeant une solution très concentrée et chaude de lactate de soude avec une solution saturée d'azotate mercurieux. Il se dépose par refroidissement sous forme de cristaux roses.

La couleur de ce sel est due à une impureté, car j'ai pu le préparer tout à fait blanc, j'ajoute que desséché à la température ordinaire, il ne renferme qu'une molécule d'eau de cristallisation et répond à la formule $(C^3H^5O^3)^2Hg^2 + H^2O$.

Pour le préparer, j'ai fait bouillir une demi-heure de l'acide lactique étendu de dix fois son volume d'eau : on détruit ainsi les

(1) *Lieb. Ann.*, 1847, t. 63, p. 95.

(2) *Ibid.*, 1857, t. 104, p. 194.

anhydrides (acide dilactique, lactide), que renferme toujours l'acide concentré (1). D'autre part, on prépare de l'oxyde mercurieux en versant une solution froide d'azotate mercurieux dans une solution froide de potasse prise en excès, et lavant rapidement le précipité à l'obscurité, on verse alors sur la bouillie obtenue la quantité d'acide lactique étendu nécessaire à la dissolution de l'oxyde mercurieux, qui est immédiate. La solution est enfin évaporée à la température ordinaire au-dessus de l'acide sulfurique.

Le sel se dépose sur les parois du vase en croûtes cristallines formées de courtes aiguilles prismatiques incolores.

Le dosage du mercure sous forme de chlorure mercurieux en a donné 67.02 0/0 du sel employé. La formule $(C^3H^5O^3)^2Hg^2 + H^2O$ en réclame 67.11 0/0. Engelhardt et Maddrel avaient trouvé dans leur sel rose 64.86 0/0 de mercure, dosé par la voie sèche, qui donne comme on sait des résultats un peu faibles. Ils lui avaient attribué la formule $(C^3H^5O^3)^2Hg^2 + 2H^2O$, qui correspond à une teneur en mercure de 65.14 0/0.

On ne peut pas doser l'eau directement dans ce sel parce que la chaleur l'altère.

Le lactate mercurieux n'est pas entièrement soluble dans l'eau : il s'y désagrège, une partie se dissout, l'autre partie se sépare sous forme d'une poudre blanche qui devient grise peu à peu. Vient-on à chauffer le mélange, il noircit et du mercure se précipite. La partie dissoute dans l'eau froide renferme surtout du lactate mercurieux avec un peu de lactate mercurique. Comme le sel est entièrement soluble dans l'eau additionnée d'acide lactique, il est probable que l'eau seule le dissocie d'abord en acide lactique à la faveur duquel une partie se dissout, et en lactate plus basique insoluble. Il y a ensuite dédoublement de la partie non dissoute en lactate mercurique et mercure, qui lui communique sa couleur grise.

Lactate mercurique $(C^3H^5O^3)^2Hg$. — Le lactate mercurique basique de Engelhardt et Maddrel n'est pas un composé défini, comme je le montrerai plus loin.

J'ai pu obtenir, au contraire, un lactate mercurique parfaitement défini de la manière suivante :

De l'acide lactique étendu de dix fois son volume d'eau et privé par une ébullition d'une demi-heure des anhydrides qu'il renferme, est additionné d'un excès d'oxyde jaune de mercure récemment préparé. La dissolution est immédiate et l'on peut filtrer aussitôt.

(1) WISLICENUS, *Lieb. Ann.*, t. 164, p. 181.

On évapore ensuite la liqueur à la température ordinaire au-dessus de l'acide sulfurique; le sel cristallise peu à peu. Malgré toutes les précautions prises dans la préparation de l'oxyde jaune et dans la saturation de l'acide lactique, qui doit être faite en évitant tout dégagement de chaleur, il se produit toujours une petite quantité de lactate mercurieux, qui reste dans les eaux mères. Pour avoir un lactate mercurique, qui en soit totalement dépourvu, il est nécessaire de laver les cristaux avec quelques gouttes d'eau. On les sèche ensuite à la température ordinaire.

Analyse. — 1^{gr},415 de sel desséché au-dessus de l'acide sulfurique, dissous dans l'eau et réduits par l'acide phosphoreux en présence d'acide chlorhydrique, ont donné 0^{gr},880 de chlorure mercurieux, ce qui correspond à 52.82 0/0 de mercure. La formule $(C^3H^5O^3)^2Hg$ en demande 52.91.

Propriétés. — Le lactate mercurique se dépose de ses dissolutions aqueuses sous forme d'aiguilles prismatiques incolores, groupées en faisceaux.

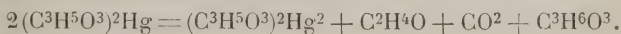
Il est très soluble dans l'eau : 1 partie d'eau à 20° en dissout en effet 2,75 parties.

Sa dissolution subit, sous l'influence de la chaleur, un dédoublement curieux. Si on la fait bouillir, il ne se produit en apparence aucune transformation; en réalité le *sel mercurique* passe peu à peu à l'état de *sel mercurieux*, car la dissolution, qui ne donnait primitivement aucun précipité par l'addition d'acide chlorhydrique, laisse précipiter du chlorure mercurieux, si l'on ajoute le réactif après quelques secondes d'ébullition.

En même temps il s'est produit de l'*acide carbonique*, que l'on peut caractériser avec de l'eau de chaux et de l'*aldéhyde ordinaire*, reconnaissable à son odeur. On peut d'ailleurs la caractériser en distillant quelques gouttes du liquide. Celui-ci réduit la solution ammoniacale de nitrate d'argent, colore en rouge la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux, précipite l'acétate de phénylhydrazine.

En même temps encore de l'*acide lactique* est mis en liberté. On peut en effet constater que la solution bouillie, additionnée d'une goutte de potasse, donne un précipité d'oxyde de mercure disparaissant par l'agitation; tandis que la liqueur primitive laisse précipiter définitivement cet oxyde par l'addition d'une trace de potasse.

La transformation effectuée sous l'influence de l'ébullition peut se formuler :



Maintenant que nous connaissons les propriétés des lactates de mercure, revenons aux lactates de Engelhardt et Maddrel et de Brüning.

Le premier de ces sels aurait pour formule $(C^3H^5O^3)^2Hg.HgO$. Les auteurs l'obtiennent en saturant à l'ébullition par l'oxyde rouge de mercure une solution étendue d'acide lactique, filtrant, concentrant en consistance sirupeuse et laissant cristalliser. Il se déposerait d'abord des cristaux jaunes insolubles dans l'eau, puis des cristaux incolores très solubles. En reprenant par l'eau bouillante, filtrant et évaporant de nouveau, on obtiendrait des cristaux prismatiques très brillants, groupés autour d'un centre, très efflorescents et très solubles dans l'eau froide ou chaude.

Brüning en se conformant aux indications précédentes a obtenu, comme Engelhardt et Maddrel, un sel soluble dans l'eau non décomposable par l'eau bouillante. Sa dissolution, traitée par l'acide chlorhydrique, laisserait totalement précipiter sous forme de chlorure mercurieux le mercure qu'elle renferme; aussi lui attribue-t-il la formule d'un lactate mercurieux $(C^3H^5O^3)^2Hg^2$.

Ces divers auteurs, en opérant dans les mêmes conditions, auraient donc obtenu : les deux premiers un *lactate mercurique*, le dernier un *lactate mercurieux*.

Devant cette contradiction, j'ai repris leurs expériences et, en me conformant exactement à leurs indications, j'ai vainement essayé d'obtenir un lactate soluble de mercure, qui répondît à une composition définie. Je n'ai obtenu que des mélanges divers du lactate mercurieux de Engelhardt et Maddrel et du lactate mercurique dont j'ai donné plus haut le mode de préparation. Lorsque ces mélanges de sels sont riches en lactate mercurique, ils sont solubles dans l'eau; ils sont au contraire peu solubles et dissociables quand ils sont riches en lactate mercurieux.

Voici les faits que j'ai observés :

Lorsqu'on fait bouillir de l'acide lactique étendu avec de l'oxyde rouge de mercure, il se dégage de l'aldéhyde, comme l'avait déjà vu Brüning et l'on peut constater, en faisant passer dans l'eau de chaux les gaz produits, qu'il se dégage aussi beaucoup d'acide carbonique.

La solution filtrée et évaporée en consistance sirupeuse laisse déposer les cristaux jaunes signalés par Engelhardt et Maddrel. Si l'on reprend par l'eau bouillante, si l'on filtre et si l'on évapore de nouveau, il se dépose des cristaux répondant bien à la description de ces savants sauf en ce qui concerne la solubilité dans l'eau. Les cristaux que j'ai obtenus, dans cette seconde cristallisation,

ne se dissolvent pas entièrement dans l'eau froide; ils laissent comme résidu une poudre blanche, qui devient grise puis noire si l'on chauffe. Nous reconnaissons là les propriétés du lactate mercurieux. Mais ces cristaux renferment aussi du lactate mercurique, car leur solution dans l'eau additionnée d'acide lactique et précipitée par l'acide chlorhydrique, donne un nouveau précipité de chlorure mercurieux si on l'additionne d'acide phosphoreux.

Si l'on dose le mercure, on trouve que le sel renferme 65.07 0/0 de mercure au minimum et 2.27 0/0 de mercure au maximum; soit en tout 67.34 0/0 de mercure. Engelhardt et Maddrel avaient trouvé 67.62 0/0.

L'eau mère évaporée à la température ordinaire au-dessus de l'acide sulfurique a fourni d'autres cristaux renfermant 58.2 0/0 de mercure, dont 26.2 au minimum et 32.0 de mercure au maximum.

La seconde eau-mère a fourni de même d'autres cristaux plus riches encore en lactate mercurique (mercure au minimum 48.3 0/0, mercure au maximum 7.3 0/0).

Ces deux derniers mélanges de lactates sont solubles dans l'eau.

On pourrait peut-être arriver à préparer ainsi par cristallisation fractionnée du lactate mercurique complètement dépourvu de lactate mercurieux; mais l'opération serait très désavantageuse, les rendements étant excessivement faibles.

Quoi qu'il en soit, ces expériences démontrent que les lactates préparés en faisant bouillir l'acide lactique étendu avec l'oxyde de mercure, ne sont pas des composés définis, mais des mélanges.

N° 136. — Composés sulfurés et azotés dérivés du sulfure de carbone : V. Ethers thiosulfocarbamiques dérivés d'amines secondaires aromatiques. — VI. Ethers imidodithiocarbamiques aromatiques; par M. Marcel DELÉPINE.

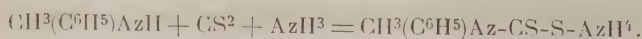
V. — ETHERS THIOSULFOCARBAMIQUES DÉRIVÉS D'AMINES SECONDAIRES AROMATIQUES.

Dans une précédente note (1), relative aux éthers thiosulfocarbamiques dérivés d'amines secondaires grasses, j'ai passé sous silence les éthers du type $RR'Az.CS.SR''$ dont l'amine génératrice serait une amine secondaire aromatique.

C'est qu'en effet, ces sortes d'amines, telles que la méthyl-, l'éthylaniline, etc., ne se combinent pas au sulfure de carbone. On

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 27, § IV.

peut tourner la difficulté en faisant intervenir de l'ammoniaque en même temps que l'amine, en généralisant ainsi un artifice dû à Losanitsch (1) et appliqué par cet auteur aux amines primaires. Avec la méthylaniline, par exemple, on aura :



Au lieu d'employer de l'ammoniaque aqueuse, comme l'a indiqué Losanitsch, il vaut mieux se servir d'ammoniaque alcoolique. Le sel se forme alors rapidement même sans agitation, tandis qu'il faut une agitation soutenue et un temps plus considérable, si l'on se sert d'ammoniaque aqueuse.

Méthylphénylthiosulfocarbamate d'ammonium $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{S}^2$ ou $\text{CH}^3(\text{C}^6\text{H}^5)\text{Az}.\text{CS}.\text{SAzH}^4$. — Ce corps se présente en belles lamelles losangiques, jaunâtres, peu stables à l'air, peu solubles dans l'eau et l'alcool froids, insolubles dans l'éther. L'ébullition avec l'eau et l'alcool le décompose rapidement; les acides le détruisent instantanément avec dégagement de sulfure de carbone, formation de sel ammoniac et de sel d'amine.

Ceci dit en passant, la formation de ce sel carbamique et sa décomposition ultérieure par les acides pourront être utilisées pour séparer les anilines monoalcoylées des anilines tertiaires dialcoylées, celles-ci ne se combinant pas dans les mêmes conditions.

Analyse. — Trouvé : Az, 14.00 — calculé : Az, 14.01.

Ethylphénylthiosulfocarbamate d'ammonium $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{S}^2$ ou $\text{C}^2\text{H}^5(\text{C}^6\text{H}^5)\text{Az}.\text{CS}.\text{S}.\text{AzH}^4$. — Très analogue au précédent.

Analyse. — Trouvé : Az, 13.21 — calculé : Az, 13.10.

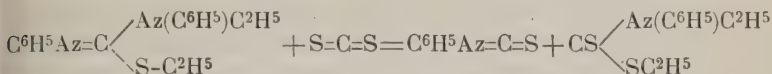
Ethers thiosulfocaramiques. — Pour passer aux éthers thiosulfocaramiques, il n'y a qu'à mettre les sels précédents en suspension dans l'alcool froid et ajouter un éther halogéné. La réaction a lieu rapidement. En ajoutant un peu d'eau pour que le sel ammoniacal formé se dissolve, puis faisant chauffer au B.-M., on obtient par refroidissement le nouvel éther bien cristallisé. On le purifie si besoin est.

J'ai ainsi reproduit le méthylphénylthiosulfocarbamate de méthyle par l'action de l'iodure de méthyle sur le premier sel et l'éthylphénylthiosulfocarbamate d'éthyle par l'action de l'iodure d'éthyle sur le second. Le premier de ces corps est indiqué par Bertram comme fondant à 88° (2); celui que j'ai préparé fondait

(1) *D. ch. G.*, t. 24, p. 3021.

(2) *D. ch. G.*, t. 25, p. 54.

à 81°,5 et ce point de fusion n'a pu être changé ; le second fondait à 68°,5 comme l'indiquent Bernthsen et Fries (1). C'est à ces derniers auteurs que l'on doit la connaissance de ces sortes de composés ; la méthode qu'ils employaient consistait à chauffer à 130-150° en tube scellé du sulfure de carbone avec des isosulfo-urées appropriées ; exemple :



Cette méthode infiniment moins simple que celle que je viens d'indiquer, ne donne, d'ailleurs, pas toujours de bons rendements.

J'ai jugé inutile de préparer un grand nombre de ces éthers ; il est probable que leur obtention n'offrirait pas de difficultés sérieuses.

Ajoutons seulement, que comme ceux qui dérivent des amines grasses ou analogues, ces éthers sont très stables ; les deux précédents bouillent à 311 et 315° sans décomposition sensible. Leur oxydation donne de l'acide sulfurique (différence avec les éthers imidodithiocarboniques isomères).

VI. — ÉTHERS IMIDODITHIOCARBONIQUES AROMATIQUES.

Si l'on met à froid un éther thiosulfocarbamique dérivé de l'aniline (2), tel que $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}.\text{CS}.\text{SCH}^3$, en présence d'éther et d'iodure de méthyle, on observe la formation progressive de cristaux bien nets de l'iodhydrate attendu. La réaction se produit comme avec les thiosulfocarbamates dérivés d'amines primaires grasses, sauf qu'elle est beaucoup plus lente ; au bout de plusieurs jours, elle n'est pas encore terminée à froid.

L'iodhydrate $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}=\text{C}(\text{SCH}^3)^2.\text{HI}$ ainsi formé est à la limite des combinaisons salines. Jeté dans l'eau, il laisse séparer aussitôt de grosses gouttes huileuses incolores de $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}=\text{C}(\text{SCH}^3)^2$, que le contact d'un cristal de cette substance solidifie aussitôt. Il ne recrystallise pas dans l'alcool ; le chloroforme le dissout abondamment et l'abandonne sous forme d'une huile qui peut cristalliser. Bref, on voit que l'acide iodhydrique est fort peu lié à la base ; en fait, l'iodhydrate est acide non seulement à la phtaléine et au tournesol, mais encore au méthylorange ; un titrage en présence de phtaléine permet de doser exactement l'acide ; en présence du

(1) *Ibid.*, t. 15, p. 568.

(2) Sur la préparation de ces corps (voir LOSANITSCH, *D. ch. G.*, t. 24, p. 3021).

méthylorange, on en trouve au moins 9/10°, ce qui indique une alcalinité extrêmement atténuée. On voit donc ici se manifester l'influence acidifiante du groupe phényle.

Si au lieu d'opérer à froid en présence d'éther, on fait réagir l'iodure de méthyle sur la dithiouréthane vers 50-70° en présence d'alcool à 95°, la réaction suit un cours en apparence compliqué, dû précisément au peu de lien qu'il y a entre l'acide iodhydrique et la base formée. Alors qu'avec les amines de la série grasse, la réaction s'arrêtait facilement au sel, qui était une étape stable, ici, elle se poursuit précisément jusqu'à la formation de dérivés salins correspondant à une stabilité plus grande — Voici ce que l'on observe dans la préparation de l'éther $C^6H^5Az:C(SCH^3)^2$, à chaud.

Pendant toute la durée du chauffage (12 h.), il se dégage du mercaptan méthylique $CH^3.SH$; on s'en débarrasse en le dirigeant dans une solution un peu alcoolique de sublimé. Lorsque ce dégagement se ralentit nettement, on étend d'eau le liquide alcoolique devenu acide au tournesol. Il se sépare une huile formée de produits neutres, tandis que le liquide hydroalcoolique retient des produits basiques au méthylorange.

La portion *neutre* est constituée :

1° Par un produit bouillant vers 165-170°, $CO(SCH^3)^2$;

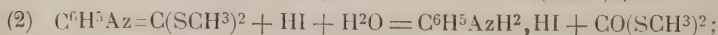
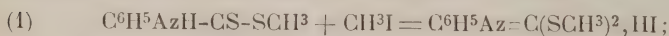
2° Par du phénylsénévol $C^6H^5Az:CS$, bouillant vers 232°;

3° Par de la carbanilide $CO(AzH.C^6H^5)^2$, solide, fusible à 234° et entraînée dans les deux portions précédentes où elle cristallise par refroidissement; aussi le produit bouillant à 165-170° contenait un peu d'azote (moins de 1 0/0);

4° Enfin, par le composé cherché $C^6H^5Az:C(SCH^3)^2$, lequel bout au-dessus de 290° et cristallise après un repos suffisant.

Les produits *basiques* déplacés par l'ammoniaque et extraits par l'éther forment après l'évaporation du solvant une huile parsemée de belles aiguilles incolores. L'éther de pétrole enlève l'huile qui est de l'*aniline* $C^6H^5AzH^2$ et laisse les cristaux; ceux-ci repris par l'alcool fondent à 110° et ne sont autres que la méthyldiphényl-isosulfourée $C^6H^5Az=C\begin{smallmatrix} SCH^3 \\ AzHC^6H^5 \end{smallmatrix}$; on a trouvé : Az, 11.18 au lieu de : Az, 11.59.

Les substances les plus abondantes sont l'éther dithiocarbonique et l'aniline, viennent ensuite le mercaptan, l'éther imidodithiocarbonique et l'isosulfo-urée. Il est, dès lors très facile de rétablir la marche de la réaction par les équations suivantes :



- (3)
$$\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}=\text{C}(\text{SCH}^3)^2 + \text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2, \text{HI}$$

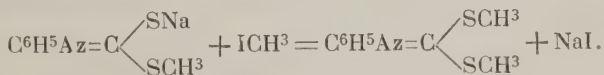
$$= \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}=\text{C} \begin{array}{l} \text{SCH}^3 \\ \text{AzH-C}^6\text{H}^5 \end{array}, \text{HI} + \text{CH}^3\text{-SH};$$
- (4)
$$\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH-CS-SCH}^3 = \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}=\text{CS} + \text{CH}^3\text{-SH};$$
- (5)
$$2\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2 + \text{CO}(\text{SCH}^3)^2 = \text{CO}(\text{AzHC}^6\text{H}^5)^2 + 2\text{CH}^3\text{-SH}.$$

Les réactions dominantes sont les trois premières, les deux dernières sont très accessoires.

J'ai pris soin de répéter isolément la réaction 3 qui n'est pas connue. Il suffit de chauffer ensemble à sec, à 150-180°, le phénylimidodithiocarbonate diméthylque et l'iodhydrate d'aniline pour constater un dégagement gazeux, régulier de méthylmercaptan; la masse obtenue reprise ensuite par l'alcool et additionnée d'ammoniaque, donne d'emblée la méthyldiphénylisulfo-urée cristallisée, souillée d'un peu d'un corps neutre, dont on se débarrasse par redissolution de l'isosulfourée dans un acide étendu et reprécipitation par l'ammoniaque. Le corps formé fondait à 109° et contenait 11.26 0/0 d'azote.

Quoiqu'il en soit, on voit combien la réaction se trouve entravée et modifiée par ce fait que l'acide iodhydrique ne salifie pas le phénylimidodithiocarbonate diméthylque; celui-ci tend à se détruire suivant les équations 2 et 3.

Si au lieu d'opérer en milieu initialement neutre, on opère en milieu alcalin pour annihiler l'action de l'acide, on obtient des rendements quantitatifs. L'uréthane se dissout bien dans l'alcool additionné de potasse ou de soude; de sorte qu'on peut écrire la réaction :



On retombe ainsi sur une réaction qui fut employée par MM. Fromm et Bloch pour préparer le phénylimidodithiocarbonate dibenzylque (1).

Je n'ai préparé que les deux éthers méthyliques des acides phényl- et paratolyimidodithiocarboniques. Ce sont des corps solubles dans les solvants organiques, insolubles dans l'eau, distillant au-dessus de 300° sans décomposition sensible. Ils se dissolvent dans les acides un peu concentrés, mais forment difficilement des sels; ils ne sont plus basiques, comme les éthers correspondants

(1) *D. ch. G.*, t. 32, p. 2212.

de la série grasse. Leur oxydation ne donne naturellement pas d'acide sulfurique.

I. $C^9H^{11}AzS^2$ ou $C^6H^5Az = C(SCH^3)^2$. — Ce composé bout à 300° et se solidifie par refroidissement. L'alcool l'abandonne en magnifiques prismes allongés ressemblant à du menthol, faiblement odorants, fusibles à 36° .

Analyse. — Trouvé : Az, 7.04; C, 54.37; H, 5.54 — calculé : Az, 7.11; C, 54.75; H, 5.62.

L'iodhydrate dont on a décrit plus haut les principales propriétés fond mal vers $110-120^\circ$ et bouillonne vers 130° . Il se colore rapidement à l'air. La phthaléine y a décelé 39.49 0/0 d'acide iodhydrique alors que le calcul exige 39.33. — Le *picrate* est visqueux, dissociable par l'eau.

II. $C^{10}H^{13}AzS^2$ ou $CH_{(1)}^3 - C^6H^4 - Az_{(1)} = C(SCH^3)^2$. — Ce corps a été préparé avec le paratolylthiosulfocarbamate de méthyle et l'iodure de méthyle en présence de potasse alcoolique. Il bout net à 315° ; il n'a pas cristallisé dans le chlorure de méthyle.

Analyse. — Trouvé : Az, 6.61 — calculé : Az, 6.64.

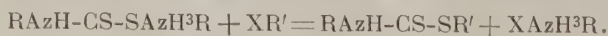
N° 137. — Composés sulfurés et azotés dérivés du sulfure de carbone : VII. Éthers thiosulfocarbamiques dérivés d'amines primaires; par M. Marcel DELÉPINE.

Ces éthers sont des dithio-uréthanes dont la formule générale est $RAzH.CS.SR'$; mais on verra plus loin que la formule tautomérique $RAz = C(SH)SR'$ exprime mieux les propriétés de certains d'entre eux.

Hofmann (1) a montré qu'on les obtenait en condensant les sulfocarbimides avec les mercaptans :



Cette réaction a l'inconvénient d'exiger la préparation spéciale des deux constituants, souvent d'odeur très désagréable. On obtient bien plus facilement les dithiouréthanes du type ci-dessus, en faisant réagir *une seule molécule* d'un éther halogéné sur les combinaisons sulfocarboniques des amines primaires, c'est-à-dire en s'arrêtant à la première phase de la préparation des éthers imidodithiocarboniques (2). La réaction est la suivante :



(1) *Bull. Soc. chim.* (2), t. 12, p. 362.

(2) *Ibid.* (3), 1902, t. 27, p. 49-50, 58-59.

Pour l'exécuter, il suffit d'opérer comme je l'ai indiqué pour la préparation des éthers dérivés d'amines secondaires, en se rappelant que les nouvelles uréthanes ne sont pas distillables; on se contentera donc de laver à l'eau, puis de sécher sur du chlorure de calcium celles qui sont liquides, ce qui est le cas pour les premiers termes.

Pour les amines peu basiques qui ne forment point de dérivés sulfocarboniques immédiats, on a recours à l'artifice de Losanitsch dont il a été parlé plus haut (§ V).

Je n'ai préparé qu'un petit nombre de ces sortes d'éthers thio-sulfocarbamiques, ayant plutôt en vue l'étude de leurs propriétés générales que celle d'une série indéfinie de corps. D'ailleurs leur existence est formellement mise en évidence par le fait de la préparation des éthers imidodithiocarboniques qu'ils engendrent par réaction avec une nouvelle molécule d'éther halogéné; j'ai décrit 14 de ces éthers qui supposent la formation préalable de l'uréthane.

J'ai préparé : 1° $C^3H^7AzS^2$ ou $CH^3AzH.CS.SCH^3$, liquide épais réfringent, dense, cristallisant dans le chlorure de méthyle (trouvé : Az, 11.30 au lieu de 11.58);

2° $C^4H^9AzS^2$ ou $CH^3AzH.CS.SC^2H^5$, liquide un peu plus mobile que le précédent;

3° $C^9H^{11}AzS^2$ ou $CH^3AzH.CS.SCH^2.C^6H^5$, composé cristallisé en petites lamelles brillantes, fusibles à $49^{\circ},5$, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, le chloroforme, un peu moins dans l'alcool (trouvé : Az, 7.21 au lieu de 7.11);

4° $C^{14}H^{13}AzS^2$ ou $C^6H^5AzH.CS.CH^2C^6H^5$, composé cristallisé déjà obtenu, par MM. Fromm et Bloch, à partir du phénylsénevol et du mercaptan benzylique, mais qu'on se procure facilement au moyen du chlorure de benzyle et du phénylthiosulfocarbamate d'ammonium.

Je passerai ici en revue l'action sur ces éthers de la chaleur, des amines et de l'ammoniaque, des éthers halogénés et enfin des oxydants. Je terminerai par quelques considérations sur leur constitution.

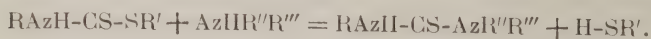
Action de la chaleur. — Il y a une remarquable différence entre les éthers dérivés d'amines primaires et ceux qui dérivent des amines secondaires. Tandis que ces derniers distillent sans décomposition, les premiers se scindent, comme l'a montré Hofmann, en sulfocarbimide et mercaptan. J'ai constaté, par exemple, que $CH^3AzH.CS.S.CH^2.C^6H^5$ distillait sans se colorer, depuis la tem-

pérature d'ébullition de la méthylsulfocarbimide (119°) jusqu'à celle du sulfhydrate de benzyle (194°). C'est la réaction inverse de la synthèse d'Hofmann.

Action de l'ammoniaque et des amines. — En vertu de cette facile scission en sulfocarbimide et mercaptan, il était à prévoir que les amines conduiraient à des sulfourées. En fait, l'ammoniaque, la mono- et la diméthylamine en solution alcoolique, chauffés quelques heures à 100° en tubes scellés avec le méthylthiosulfocarbamate de méthyle (ou d'éthyle) ont donné naissance respectivement aux mono-, di- et triméthylsulfourées avec expulsion de mercaptan. Il suffit d'évaporer au bain-marie les matières ayant réagi pour obtenir du premier coup les urées cristallisées; celles que j'ai obtenues fondaient respectivement à 119°, 62° et 87°; la dernière, c'est-à-dire la triméthylsulfourée, sans recristallisation, contenait 23.33 0/0 d'azote au lieu de 23.75 et 26.67 de soufre au lieu de 27.11.

De même, l'aniline par chauffage à 180-200° en tube ouvert, à transformé très rapidement le phénylthiosulfocarbamate de méthyle en diphenylsulfourée symétrique avec dégagement de gaz méthylsulfhydrique.

Toutes ces réactions s'effectuent avec des rendements presque théoriques, suivant l'équation.

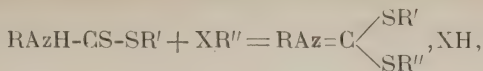


Elles constituent une *nouvelle* méthode de *synthèse des urées sulfurées* mono-, di- (sym-) et trisubstituées, qui n'exige pas l'isolement du sénévol.

Action des éthers halogénés. — Une nouvelle molécule d'éther halogéné se combine assez rapidement à froid avec les éthers thiosulfocarbamiques dérivés d'amines primaires fortement basiques en donnant les sels des éthers imidodithiocarboniques symétriques ou mixtes précédemment décrits (§ I et III). Avec les éthers thiosulfocarbamiques à base aromatique, la réaction est plus lente (voy. § VI).

On peut suivre le progrès de ces réactions en s'appuyant sur ce que les éthers thiosulfocarbamiques sont indifférents au tournesol, à la phthaléine et au méthylorange, et que la base formée par condensation avec l'iodure de méthyle est également indifférente au tournesol et à la phthaléine (et même au méthylorange dans les dérivés

aromatiques). Dès lors, la dose d'acide XH , formé d'après l'équation :

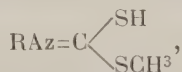


peut être titrée à la phtaléine.

Oxydation. — L'oxydation brutale par l'acide azotique au bain-marie donne des résultats semblables à ceux que l'on observe avec les dithiouréthanes bisubstitués : la moitié du soufre se transforme en acide sulfurique, l'autre moitié partage le sort d'un mercaptan soumis à l'oxydation dans les mêmes conditions.

L'oxydation plus ménagée par la teinture d'iode en présence ou non de potasse, ou par le perchlorure de fer en solution alcoolique conduit à des résultats très importants : suivant que le radical fixé à l'azote est gras ou aromatique, il n'y a pas de réaction, ou bien la dithio-uréthane double sa molécule en perdant un atome d'hydrogène.

Ainsi le composé $CH^3AzH.CS.SCH^2C^6H^5$ est inattaqué par le perchlorure de fer, tandis que l'isomère, le paratolylthiosulfocarbamate de méthyle $CH^3_{(1)}-C^6H^4-AzH_{(4)}-CS.SCH^3$ donne un produit d'oxydation par perte d'hydrogène. Il en est de même de l'homologue inférieur $C^6H^5AzH.CS.SCH^3$. Les produits ainsi engendrés doivent être considérés comme des *disulfures d'isothiurams*; ceci revient à admettre que les uréthanes génératrices ont non pas la formule ci-dessus, mais une formule *thiolique* :



On sait que les composés contenant $-SH$ doublent leur molécule avec facilité en donnant des disulfures $-S-S-$.

Les nouveaux composés diffèrent des uréthanes par une solubilité moindre et leur point de fusion. Le perchlorure de fer en solution alcoolique tiède est l'oxydant le plus commode.

Le composé $C^{16}H^{16}Az^2S^4$ ou $[C^6H^5Az=C(SCH^3)-S-]^2$ est en aiguilles légères, incolores, fusibles à 123° .

Analyse. — Trouvé : Az, 7.50; C, 52.75; H, 4.45 — calculé : Az, 7.70; C, 52.68; H, 4.42.

Le composé $C^{18}H^{20}Az^2S^4$ ou $[CH^3_{(1)}-C^6H^4_{(4)}-Az=C(SCH^3)-S-]^2$ est en aiguilles incolores; il est fusible à 158° . On y a trouvé 6,95 0/0 d'azote au lieu de 7,15.

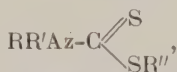
Comme les analyses de ces corps diffèrent fort peu de celles des dithiouréthanes génératrices, il m'a semblé qu'il était de toute

nécessité d'établir la variation de poids moléculaire qui résulte de l'oxydation. A cet effet, j'ai soumis à la cryoscopie dans le benzène la dithiouréthane $C^6H^5=C(SH)-SCH^3$ et le disulfure d'isothiuram qui en dérive; voici les résultats :

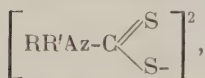
	Dithiouréthane.			Disulfure d'isothiuram		
Concentration 0/0.....	1.35	1.735	2.43	1.713	2.40	4.19
Poids moléculaire.....	186	181	192	311	318	326
Poids moléculaire théorique.		183			364	

On voit que la dithiouréthane $C^6H^5AzH.CS^2.CH^3$ conduit au poids moléculaire théorique et que le produit qui en dérive par oxydation possède un poids moléculaire beaucoup plus considérable, quoique non exactement double. Néanmoins, le résultat ne laisse pas de doute sur le doublement de la molécule.

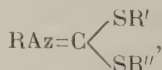
Les nouveaux corps ainsi engendrés appartiennent à une nouvelle catégorie, les *disulfures d'isothiurams*; ils sont aux disulfures de thiurams ce que les éthers imidodithiocarboniques sont aux éthers thiosulfocarbamiques :



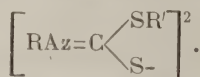
Thiosulfocarbamate.



Disulfure de thiuram.



Ether imidodithiocarbonique.



Disulfure d'isothiuram.

Tout récemment, M. Braun (1) a montré comment on pouvait passer des disulfures de thiuram du type $\left[RAzH.C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown S- \end{array} \right]^2$ aux disulfures d'isothiuram. Les expériences que je viens de relater montrent comment on arrive d'emblée à ces corps à partir des thiosulfocarbamates à radical azoté aromatique.

Constitution. — Il y a dans ces expériences d'oxydation ménagée une conclusion facile à tirer; c'est que les éthers thiosulfocarbamiques dérivés d'amines primaires appartiennent à deux groupes. Ceux qui dérivent des amines grasses sont hydrogénés à l'azote; ceux qui dérivent d'amines peu basiques sont hydrogénés au soufre, ce qu'expriment les deux schémas :



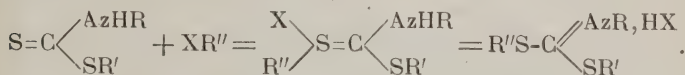
(1) *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 817.

C'est la nature plus ou moins acide de R qui implique la formation du groupement thiolique. Outre les expériences précédentes, je puis encore citer les suivantes qui vérifient cette manière de voir :

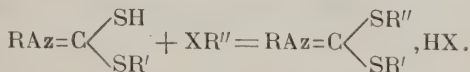
1° La potasse légèrement alcoolisée ne dissout pas les dérivés d'amines grasses à froid (si toutefois R' est lui-même un radical non acide) et dissout les dérivés d'amines aromatiques; ce dernier fait est déjà connu;

2° L'acide azoteux donne avec les corps du type I des dérivés nitrosés jaunes, donnant la réaction de Liebermann, décolorables par la poudre de zinc et l'acide acétique, bref, présentant les propriétés des dérivés nitrosés proprement dits; tandis qu'il oxyde simplement ceux du type II comme le ferait le perchlorure de fer; ainsi $C^6H^3Az=C(SH)-SCH^3$ a fourni le disulfure d'isothiuram incolore, fusible à 123° , par l'action du nitrite de sodium en présence d'acide acétique et d'alcool.

Ces faits sont convergents. Il en résulte donc que dans la préparation des éthers imidodithiocarboniques à radical AzR gras, il y a lieu d'admettre le mécanisme suivant : fixation d'une molécule d'éther halogéné, puis séparation d'acide salifiant :



Dans le cas d'un radical aromatique on aurait directement :



Il se trouve ainsi que les deux mécanismes que j'avais imaginés [*Bull.* (3), t. 27, p. 49-50] ont chacun leur part de réalité.

Cependant, il n'est pas impossible que dans certaines circonstances les composés du type $RAz:C(SH)-SR'$ ne puissent fonctionner comme les composés aminés. En effet, les uns et les autres, traités par l'anhydride acétique au bain-marie fournissent des dérivés acétylés doués d'une couleur jaune intense, dans lesquels il y a lieu de supposer que l'acétyle est lié à l'azote. J'espère pouvoir le démontrer à propos des éthers du type $AzH^2.CS.SR$ et $AzH=C(SR)^2$, dont l'étude est déjà très avancée.

Quoi qu'il en soit, les expériences précédentes font connaître un procédé de préparation des éthers $RAzH.CS.SR'$ et par extension des urées sulfurées mono-, di- (sym.) et trisubstituées; enfin de

certaines disulfures d'isothiurams dont la formation ou la non formation permet de distinguer deux classes parmi les éthers en question.

N° 138. — Sur la recherche et la présence de la présure dans les végétaux ; par M. Maurice JAVILLIER.

La propriété que possèdent certains sucs de plantes de coaguler le lait est connue depuis fort longtemps. Le *Galium verum* ou « caille-lait » est, d'après Green (1) utilisé en Angleterre pour hâter la coagulation du lait. En Laponie, d'après Linné, dans les Alpes Italiennes, d'après Pfeffer (2), on se sert pour le même usage des feuilles du *Pinguicula vulgaris* ou *Grassette*.

Il y avait donc lieu de penser que ces plantes renferment un ferment coagulant analogue ou identique à la présure ou ferment-lab de l'estomac des mammifères en lactation. La recherche systématique de ce ferment a été réalisée par un grand nombre d'expérimentateurs. Ad. Mayer (3), puis Baginski (4) le rencontrent dans les fonds d'artichaut ; celui-ci le trouve également dans les figues et dans le suc de *Carica papaya*. Lea (5) en constate la présence dans les semences de *Withania coagulans*. Il l'extraît par divers moyens, en particulier, par macération des semences pendant 24 heures dans une solution de NaCl à 5 0/0, et il isole par précipitation de cette solution par l'alcool, une poudre pourvue d'activité diastasique.

Green (6) trouve la présure dans les semences de *Ricinus communis*, de *Datura stramonium*, de *Pisum sativum*, de *Lupinus hirsutus*.

Marloth (7) reconnaît l'existence de la présure dans les fruits du « Naras » *Acanthosicyos horrida* de l'Afrique du Sud.

Chittenden (8) la trouve dans l'ananas, associée à de la trypsine.

Peters (9) recherche la présure dans les plantes suivantes dont plusieurs examinées avant lui à ce point de vue : *Ficus carica*,

(1) GREEN, *Annals of Botany*, 1893, t. 7, p. 112.

(2) Cité d'après GREEN, *loc. cit.*

(3) MAYER, *Die Lehre von den chem. Fermenten*, 1882, p. 6.

(4) BAGINSKI, *Zeit. phys. Ch.*, 1883, t. 7, p. 209.

(5) LEA, *Proc. Roy. Soc.*, 1884, t. XXXVI, p. 55.

(6) GREEN, *Proc. Roy. Soc.*, 1890, t. XLVIII, p. 391.

(7) Cité d'après GREEN, *La Nature*, 1888, p. 275.

(8) CHITTENDEN, *Journ. of Physiology*, 1894, t. XV, p. 249.

(9) PETERS, *Untersuch. üb. das Lab. Diss. Rostak*, 1894.

Gallium mollugo, *Cynara scolymus*, *Carduus macrocephalus*, *C. summanus*, *C. benedictus*, *Causinia hystrix*, *Carica papaya*. En somme il y a une vingtaine d'espèces végétales où un ferment coagulant la caséine ait été rencontré.

Ce qui frappe dans toutes ces recherches c'est qu'aucune ne paraît avoir été exécutée dans des conditions expérimentales suffisamment rigoureuses. Le nombre des microbes susceptibles de coaguler le lait est extrêmement considérable et il ne semble pas qu'aucun des expérimentateurs ait songé à stériliser le lait destiné aux essais. D'autre part les suc végétaux, aussi facilement fermentescibles que le lait lui-même, apportent avec eux nombre de germes et il est également de toute nécessité de les en priver.

J'ai donc repris ces expériences en opérant dans des conditions rigoureuses d'asepsie. J'ai choisi, comme sujet d'expérience, l'ivraie, *Lolium perenne* L. dont l'étude n'a pas été faite au point de vue qui m'occupe ici, et dont la richesse en pectase et en lac-case est connue depuis les recherches de M. G. Bertrand.

On prépare — en avril — du suc d'ivraie, on le sature de chloroforme, on l'abandonne 24 heures dans un flacon bouché et à l'obscurité. Il se fait un coagulum volumineux. On filtre au papier, puis à la bougie poreuse.

On prépare des tubes renfermant chacun 10 cc. de lait ; on les stérilise par quatre chauffages successifs à 24 heures d'intervalle dans la vapeur d'eau à 100°, le temps de chauffe étant chaque fois de 20 minutes. On s'est assuré que ces tubes exposés à l'étuve ne donnent pas de coagulum au bout de plusieurs semaines.

Sans doute dans ces conditions le lait est devenu moins facilement coagulable (1) et la bougie poreuse a retenu une notable partie du ferment, mais les milieux sont parfaitement aseptiques.

On additionne au moyen d'une pipette stérile un tube de lait A de 50 gouttes de suc. Un deuxième tube B reçoit 50 gouttes de ce même suc maintenu 15 minutes au B.-M. bouillant. On expose à l'étuve à 38° 3 h. 1/2 après le tube A est coagulé. B n'a jamais présenté trace de coagulation.

Le suc d'ivraie renferme donc une présure.

Cette présure est détruite par chauffage entre 70 et 75°. On distribue le suc, préparé en avril et stérilisé par filtration poreuse dans des tubes A, B, C, etc., que l'on scelle à la lampe. On maintient le tube A 5 minutes au B.-M. à 40°, B à 45°, C à 50° ... G à 70°,

(1) On lit dans certains livres que le lait stérilisé n'est plus coagulé par le lab ; cette assertion est erronée, du moins pour le lait stérilisé comme je l'ai décrit.

H à 75, I à 80. On ensemente aseptiquement des tubes de lait stérilisé *a, b, c...* avec 50 gouttes de chacun des sucS chauffés à ces diverses températures. On met à l'étuve. La diastase chauffée à 40 et 45° n'a rien perdu de son activité, c'est-à-dire qu'elle amène la coagulation dans le même temps que la diastase non chauffée. A 50° elle est nettement affaiblie. Entre 50 et 60° son activité décroît très vite ; chauffée à 70° elle n'amène une coagulation qu'au bout de trois semaines. La diastase chauffée à 75° n'a jamais donné de coagulum.

J'ai déterminé la température *optima* d'action de cette présure végétale — pour un suc préparé en avril et dont la légère acidité naturelle n'a pas été saturée ; — je l'ai trouvée voisine de 45°. A de basses températures (expériences faites à 0, à 11 et à 16°) la présure de l'ivraie ne coagule pas le lait. M. Duclaux a signalé un fait analogue pour le lab des animaux.

Cette présure est sensible à l'influence de la dilution. Expérience : on fait quatre dilutions du suc de *Lolium perenne* dans les proportions suivantes :

a) Suc filtré	2 vol.		c) Suc filtré	2 vol.
Eau stérile.....	2 —		Eau stérile.....	6 —
b) Suc filtré	2 —		d) Suc filtré	2 —
Eau stérile.....	4 —		Eau stérile.....	8 —

On abandonne ces dilutions 2 heures à elles-mêmes. On prépare 5 tubes de lait stérilisé qu'on additionne :

Tube 1 de	2 cc. de suc pur.
— 2 de	4 cc. de dilution <i>a</i> .
— 3 de	6 — <i>b</i> .
— 4 de	8 — <i>c</i> .
— 5 de	10 — <i>d</i> .

Voici les temps de coagulation obtenus :

Tube 1	2 heures.
— 2	6 heures.
— 3	Environ 8 heures.
— 4	Plus de 10 heures.
— 5	Id. (1).

La présure de l'ivraie agit en milieu neutre, mais son action est favorisée par les acides. Je l'ai observé en additionnant des

(1) Pour les tubes 4 et 5, les coagulations étant survenues pendant la nuit n'ont pas été notées exactement.

volumes égaux de suc de quantités progressivement croissantes d'acide chlorhydrique.

Par contre son action est très nettement contrariée par les alcalis. A 3 cc. de suc on ajoute 1 cc. de solution de soude normale au 40^e; on fait agir ce mélange — d'une alcalinité extrêmement faible — sur 10 cc. de lait stérilisé. La coagulation se produit en 1 h. 30, comme avec le suc naturel additionné de 1 cc. d'eau. Mais pour des alcalinités croissantes du milieu, on observe des retards croissants dans la coagulation. 3 cc. de suc additionnés de 1 cc. de solution de soude N/2 n'amènent plus la coagulation de 10 cc. de lait.

Les sels de chaux favorisent, les oxalates retardent la coagulation. On fait les mélanges suivants :

A. Lait stérilisé.....	10 cc.
Eau stérilisée.....	0 ^{cc} , 5
Suc d'ivraie.....	50 gouttes
B. Lait stérilisé.....	10 cc.
Oxalate de potasse.....	0 ^{cc} , 5
Suc d'ivraie.....	50 gouttes
C. Lait stérilisé.....	10 cc.
Oxalate à 1/100.....	0 ^{cc} , 5
Suc d'ivraie privé de sels calcaires et magnésiens (1) par q. s. d'oxalate de K...	50 gouttes

A est coagulé au bout de 2 h. 20, B au bout de 4 h. 20, C ne coagule pas.

On peut du suc de *Lolium perenne* isoler un précipité doué d'activité diastasique. Le suc qui a subi la coagulation spontanée est filtré, on l'additionne de deux fois son poids d'alcool à 95° on recueille le précipité brun qui se dépose, on le délaye dans une petite quantité d'eau; après 12 heures de contact, on filtre. Le liquide filtré est de nouveau traité par un excès d'alcool. On recueille le nouveau précipité, on le dessèche dans le vide. 1000 gr. de suc d'ivraie limpide ont fourni 3^{gr},57 d'une poudre brun clair, soluble dans l'eau, susceptible de déterminer la coagulation du lait.

Les faits retracés dans ce mémoire montrent la présence dans l'ivraie d'un ferment soluble que tous ses caractères permettent de rapprocher du ferment lab des animaux.

(1) Le dosage de calcium dans le suc d'ivraie a donné 1^{gr},451 par litre, celui du magnésium 0^{gr},296.

Il ne faut pas attacher d'importance à certaines différences de détail — dans la température optimale ou la température mortelle p. ex. — J'aurai l'occasion de montrer pour la présure de l'ivraie elle-même combien ces notions sont contingentes.

La présure est un ferment extrêmement répandu dans le monde végétal. Je l'ai caractérisée dans les espèces suivantes :

- Anthriscus vulgaris* L. (feuilles).
- Capsella b. pastoris* Mœnch. (plante entière).
- Ranunculus bulbosus* L. (feuilles).
- Lamium hybridum* Will. (tiges et feuilles).
- Philadelphus coronarius* (feuilles et pétales des fleurs).
- Plantago lanceolata* L. (feuilles).
- Geranium molle* L. (feuilles).
- Medicago lupulina* L. (feuilles).
- Lamium amplexicaule* L. (tiges et feuilles).
- Euphorbia lathyris* L. (tiges et feuilles).
- Digitalis purpurea* L. (feuilles).
- Humulus lupulus* L. (feuilles).
- Delphinium consolida* L. (feuilles).
- Borrago officinalis* L. (feuilles).
- Acer platanoïdes* L. (feuilles).
- Apium petroselinum* L. (feuilles).
- Amygdalus communis* L. (feuilles et semences).

Il est remarquable que dans le « caille-lait » je l'aie trouvée bien moins active que dans la plupart des plantes que je viens de citer. Des expériences en cours étendront et compléteront ces données.

(Fait au laboratoire de M. G. Bertrand à l'Institut Pasteur.)

N° 139. — Mouûts de vendange et vins de liqueur.

Leurs caractères spécifiques. Leurs analyses;

par M. CARI-MANTRAND.

Le nouveau régime douanier édicté par la circulaire n° 3231 du 20 mars 1902 concernant l'importation en France des mistelles ou mouûts de raisins frais mûtés à l'alcool, venant de l'étranger, soumet ces produits à une nouvelle taxe. Elle spécifie, en outre, que les laboratoires de l'administration seront appelés à différencier les mistelles des vins de liqueur proprement dits.

J'ignore quelles sont les dispositions prises à cet égard par le Laboratoire central de l'administration des douanes dans le but de concilier les intérêts du commerce avec les exigences fiscales, mais il me semble que cette question de démarcation est loin

d'être résolue. La discussion qui s'est élevée à ce sujet à la Chambre lors de la promulgation de la présente loi (séance du 15 décembre 1901) nous montre qu'il n'existe pas de méthodes analytiques certaines pour différencier les moûts de raisins frais mûtés à l'alcool des vins mûtés venant de l'étranger. C'est aussi, m'a-t-il semblé, l'avis du Comité consultatif des arts et manufactures. La nouvelle législation s'est donc contentée, à défaut, de prendre en charge à leur entrée en France les mistelles et vins de liqueur d'après leur richesse alcoolique et leur degré densimétrique sur leur moût privé d'alcool de la manière suivante :

1° Droit de l'alcool sur la quantité d'alcool contenue dans le mélange.

2° Droit des moûts de vendange marquant 12°, ou de 12°,1 à 20°,9 sur le jus ou moût, le degré Baumé devant être établi après élimination de l'alcool.

Deux cas peuvent se présenter :

1° *Le moût privé d'alcool marque 12° B.*

Alcool 12 lit., poids 9 ^{kg} ,54 à la densité de 0,795 à 70 fr.		
par hectolitre	8 40	} fr. c.
Moût 88 lit., soit 95 ^{kg} ,92 à la densité de 1,09 à 12 fr.		
les 100 kilogr.	11 44	

2° *Le moût privé d'alcool marque 15° B.*

Alcool 12 lit., poids 9 ^{kg} ,54 à la densité de 0,795 à 70 fr.		
par hectolitre	8 40	} fr. c.
Moût 88 lit., soit 97 ^{kg} ,68 à la densité de 1,11 à 35 fr.		
les 100 kilogr.	34 20	

On le voit, ce mode de tarification est tout à fait arbitraire en tant que distinction d'espèces.

Il n'implique de la part du législateur qu'un moyen de contrôle empirique pour ranger ces produits dans l'une ou l'autre catégorie suivant qu'à richesse alcoolique égale, le degré aréométrique du moût privé d'alcool est inférieur ou supérieur à 12°,1 Baumé.

L'application de cette loi a suscité d'énergiques réclamations de la part des négociants importateurs habitués jusqu'ici (faute d'une méthode certaine d'analyse) à faire accepter par la douane leurs moûts venant de l'étranger comme des vins de liqueur au tarif réduit de 12 francs l'hectolitre. Laissant de côté la partie purement fiscale qui ne saurait être discutée ici, il m'a paru intéressant de rechercher la cause de cette indécision en matière d'analyse pour différencier un moût de vendange mûté à l'alcool d'un vin de liqueur proprement dit.

Considérons la définition scientifique du mot vin de liqueur et son mode de fabrication.

Vins de liqueur.

Les vins de liqueur sont des vins alcooliques et sucrés dans lesquels la fermentation du sucre s'est arrêtée spontanément par suite de la forte proportion d'alcool qui s'est formée, ou dans lesquels on arrête la fermentation par une addition suffisante d'alcool. Ces vins sont importés des pays méridionaux Sicile, Grèce, Espagne, îles Madère. Leur richesse varie de 16 à 20°. Ces vins se conservent d'eux-mêmes en vertu des propriétés antiseptiques de l'alcool.

Préparation. — Pour obtenir l'évaporation d'une partie de l'eau contenue dans les raisins tantôt on les laisse sur le cep longtemps après leur maturité, après avoir cassé et tordu la queue du raisin, si l'on peut, jusqu'au delà des premières gelées, tantôt on les coupe et on les laisse sécher à terre ; tantôt enfin on les porte avec toutes les précautions possibles sur des claies de paille ou dans des étuves où on les suspend la queue en bas. Il s'agit d'amener le moût à 20° glucométriques en moyenne, car alors aussitôt que la fermentation a fourni un vin titrant 16 à 18° d'alcool elle s'arrête spontanément et le sucre en excès demeure indécomposé. Quand la dessiccation est suffisante, s'il s'agit d'un vin de liqueur blanc, on porte les raisins au pressoir avec ou sans égrappage préalable. On fait couler le moût légèrement sirupeux dans un tonneau et alors la fermentation commence.

On l'interrompt aussitôt qu'apparaissent des bulles d'acide carbonique ; on enlève l'écume, on soutire et on entonne dans un fût à la partie supérieure duquel est laissée une fissure pour l'échappement du gaz de la fermentation lente qui continue ; s'il s'agit de vins de liqueur rouges on laisse macérer et fermenter les raisins demi-secs dans un tonneau pendant 24 heures avant de les porter au pressoir.

Quand on ne peut obtenir aisément la dessiccation partielle des raisins on presse une partie de ces raisins, normalement mûrs et on concentre le moût dans une chaudière jusqu'à marquer 30° glucométriques, puis on mélange ce jus concentré avec du moût naturel de façon à obtenir un titre moyen de 20° glucométriques. Le mélange ainsi composé est traité comme ci-dessus : le résultat est ce qu'on appelle un vin cuit. C'est par ce procédé que doivent se fabriquer les vins de Malaga, Frontignan, Muscat, Marsala, Grenache et Tockay.

Cette définition donnée par V. Cambon dans son traité d'œnologie est parfaitement exacte. Nous nous trouvons donc en présence de vins ayant subi un commencement de fermentation et dans lesquels l'analyse décèlera la présence des éléments constitutifs du vin notamment la glycérine et l'acide succinique.

Mistelles du moûts de vendanges alcoolisés.

De l'espagnol *Mistela*, vin doux. On en distingue deux espèces : la rouge et la blanche obtenues à l'aide de cépages appropriés.

Provenance : Algérie, Espagne, Tunisie et *Levant*, où elles prennent le nom de muscats de Samos.

Ce sont des moûts de raisins frais n'ayant subi aucun commencement de fermentation et mûtés immédiatement après foulage et pressurage à l'alcool à 90° on a l'acide sulfureux sans adjonction d'alcool. La mistelle rouge ne doit sa coloration qu'au séjour prolongé de l'alcool sur le marc. Celles provenant d'Espagne et de Tunisie sont recherchées par le commerce à cause de leur finesse et de leur arôme. Celles d'Algérie sont de beaucoup les plus abondantes sur le marché parce qu'elles entrent en franchise des droits. Par contre, elles manquent de finesse, de bouquet. Elles sont neutres de goût. Leur prix très bas actuellement oscille entre 18 et 22 fr. l'hectolitre. Elles titrent 15° d'alcool et leur densité apparente (degré de liqueur) varie de 7°,5, 8° à 11° Baumé. Les mistelles blanches ou rosées dérougies au noir animal entrent dans la préparation des vermouths et apéritifs blancs et même dans certains vins blancs secs que l'on veut édulcorer. Les mistelles rouges servent de base aux préparations désignées sous le nom d'amers et autres apéritifs analogues dont la nomenclature est aussi nombreuse que variée.

Les mistelles d'Algérie ne sont donc pas consommées en nature ce qui doit les distinguer des samos et muscats de Tunisie et d'Espagne (muscatsels).

Certaines d'entre elles contractent à la longue, pour une cause inconnue, une odeur aromatique particulière qui a beaucoup d'analogie avec le parfum du cassis.

J'ai constaté que cette odeur était inhérente à la présence de la matière colorante du raisin dissoute à la faveur de l'alcool. Elle s'élimine sous l'influence d'une oxydation ménagée. En outre, la matière colorante des mistelles rouges se ternit quelquefois en passant à la teinte violacée. Ce phénomène s'explique par le manque d'acidité du moût. On remédie à ce défaut en ajoutant à

la mistelle de 40 à 50 gr. par hectolitre d'acide citrique. La couleur rubis primitive reparaît souvent avec plus d'intensité. Sous aucun prétexte on ne doit conseiller l'emploi des acides sulfurique et phosphorique pour corriger ce manque de coloration.

Les mistelles d'orient et de l'archipel grec sont dénommées Samos. Leur couleur varie du jaune clair au jaune ambré. Jusqu'ici elles étaient admises au tarif des vins de liqueur (12 fr. par hectolitre) au titre de 12° alcoolique sur 12° Baumé apparent. Vinées en France à 15° avec de l'alcool neutre du Nord, elles sont livrées à la consommation et constituent le muscat de Samos. La caractéristique des moûts de raisins frais mûtés à l'alcool ou mistelles est donc l'absence complète de fermentation. Leur richesse alcoolique est donc artificielle et leur proportion de sucre réducteur considérable par rapport à la faiblesse des autres éléments ainsi que nous indique l'analyse.

Analyse des vins de liqueur et moûts alcoolisés.

On détermine pour chaque espèce : l'alcool, l'acidité, l'extrait sec, les sucres, les cendres, le sulfate de potasse, l'examen de la matière colorante et la recherche des antiseptiques. On procède en général comme pour l'analyse des vins.

Extrait sec à 100°. — Par évaporation au bain-marie d'eau bouillante de 20 cc. mistelle ou vins de liqueurs dilué au 1/5, pendant 6 heures dans une capsule en platine tarée à fond plat de 5^{cm}, 5 de diamètre.

Acidité. — Sur 20 cc. de vin avec une liqueur de soude au 1/10 normale et le papier de tournesol sensible comme indicateur. On évalue en acide sulfurique.

Nature des sucres. — On décolore pour ces différents dosages 100 cc. de vin à l'aide du sousacétate de plomb. On étend à 200 cc. avec de l'eau et l'on filtre. Sur le liquide filtré on dosera : 1° les sucres réducteurs ; 2° le saccharose ; 3° le glucose ou sucre d'amidon.

1° *Sucres réducteurs.* — Verser 50 cc. de vin décoloré dans un ballon jaugé de 1 litre. Compléter au trait avec de l'eau ordinaire. Agiter et filtrer. Remplir une burette graduée avec le liquide clair et y doser les matières réductrices — que l'on exprime en glucose sur 10 cc. de liqueur de Fehling. Supposons que pour décolorer 10 cc. de liq. de Fehling équivalente à p gr. de glucose il ait

fallu n cc. de liq. sucrée. La proportion par litre sera donnée par la formule

$$\frac{1000 \times p}{n}.$$

Soit A ce poids.

2° *Dosage du saccharose.* — Dans le cas où pour remonter le degré densimétrique du moût on aurait ajouté du sucre de canne, on procède à l'essai suivant :

Prendre 50 cc. de vin préalablement décoloré, le verser dans un ballon de 100 cc. environ, y ajouter 5 cc. d'acide chlorhydrique et chauffer au bain-marie à 60° pendant 10 minutes. Transvaser le liquide après refroidissement dans le ballon jaugé de 1 litre, saturer l'acide par quelques centimètres cubes de lessive de soude et compléter à 1000 cc. Filtrer et doser le glucose comme précédemment sur 10 cc. de liq. de Fehling. Si le poids des matières réductrices obtenu au premier essai est inférieur à celui-ci cela démontre la présence du sucre de canne. Comme 95 de saccharose = 100 gr. de sucre réducteur, la proportion de saccharose ou sucre cristallisable contenue par litre de ce vin sera donnée par la formule :

$$\text{Saccharose} = (B - A) \times 0,95.$$

Si l'on a constaté l'absence du saccharose on pourra procéder à la recherche du glucose commercial ou sucre d'amidon employé dans le même but que le sucre de canne pour remonter le degré originel du moût.

3° *Dosage du glucose.* — A cet effet on chauffe au B.-M. 50 cc. de vin décoloré placés dans un ballon de 100 cc. env. avec 5 cc. d'acide chlorhydrique pur et l'on maintient la tempér. à 95-100° pendant 3 heures. On ferme le ballon par un bouchon percé d'un trou dans lequel pénètre un tube de verre de 1 m. de long faisant fonction de réfrigérant ascendant. Au bout de ce temps on retire le ballon du B.-M., on le laisse refroidir et on transvase dans le ballon de 1 litre que l'on complète après avoir saturé l'acide par la lessive de soude. On filtre et on dose la proportion de matières réductrices par la liq. de Fehling sur 10 cc. sachant que 90 gr. de dextrose = 100 gr. de matières réductrices.

Au cas où l'on aurait quelque doute sur la présence du glucose on devra toujours contrôler les résultats obtenus par l'examen saccharimétrique. (Je renvoie le lecteur à l'excellent traité sur la falsification des denrées alimentaires de M. Ch. Girard où ces méthodes sont exposées avec soin.)

Analyses des moûts neutres à l'alcool.

	Algérie. Mistelle rosée.	Algérie. Mistelle rouge.	Origine. Vins de Samos.
Poids spécifique à 15°.....	1075	1086	1084
Alcool 0/0 en volume	15°8	15°	12°
Alcool 0/0, calculé sur la richesse du moût.....	11,6	15,8	15,5
Acidité totale, exprimée en acide sulfurique 0/00.....	2 ^{gr} 15	2 ^{gr} 57	2 ^{gr} 08
Extrait sec à 100° 0/00.....	193,60	262,50	252,50
Cendres 0/00.....	1,30	4,80	2,70
Alcalinité des cendres en carbonate de potasse 0/00.....	»	1,65	1,10
Sucre réducteur 0/00.....	177,20	253,00	247,00
Sulfate de potasse.....	1,10	1,44	m ^s de 1,00
Acide sulfureux total.....	0,144	néant	0,050
Déviation polarimétrique sous 200 mm.....	== -33°	== -48°	== -46°

J'ai choisi ces trois analyses au hasard de mon cahier de laboratoire. J'aurais pu en inscrire de nouvelles mais ces produits varient peu dans leur composition.

Le chiffre d'acidité est relativement faible comparé à celui des vins fermentés et le poids de l'extrait sec, déduction faite du sucre réducteur, est également inférieur à celui des vins fermentés. Donc le manque d'acidité et la faiblesse du poids de l'extrait sec sont l'indice de moûts de vendange mûtés à l'alcool. Ainsi que j'ai eu plusieurs fois l'occasion de le constater au cours de mes recherches cette différence dans l'ensemble des éléments constitutifs est encore plus frappante si l'on a soin de pratiquer l'analyse de semblables produits sur le résidu de leur distillation, ramené au volume primitif et ensemené de levure de bière. La fermentation est généralement terminée au bout de 48 heures à moins que le vin ait reçu avant son départ une addition préventive d'antiferments tels que benzoate de soude ou fluorures alcalins. On pratiquera une nouvelle analyse et on comparera les résultats fournis avec ceux de la première. Dans le cas de moûts de vendange n'ayant pas subi de commencement de fermentation, mûtés par conséquent à l'alcool, on n'obtiendra qu'un liquide alcoolique sans saveur et privé en grande partie des éléments constitutifs d'un vin fermenté et notamment de l'extrait sec.

Des considérations qui précèdent j'estime qu'il est donc possible de se prononcer en connaissance de cause. En tout cas si le moyen

de contrôle que j'indique ne permet pas de différencier d'une façon absolue le moût de vendange mûté d'un vin de liqueur, il offre plus de garantie que celui basé sur la simple détermination de la richesse alcoolique d'un vin — quel qu'il soit — à l'appareil Salleron et de son moût privé d'alcool à l'aréomètre de Baumé.

Remarque. — Je n'ai pas cru nécessaire de mentionner dans cette courte notice et d'établir de comparaison entre les mistelles et vins de liqueur exotiques et ceux obtenus à Marseille à l'aide des raisins de notre région. Avant le mûtage et l'alcoolisation, ces moûts de vendange à acidité élevée ont dû subir une désacidification au carbonate de potasse ou de soude qui a le grave inconvénient d'augmenter le poids de leurs cendres. En outre, ces produits ont contracté de ce fait par la cuisson une odeur empyreumatique désagréable, ce qui les fait déprécier.

Voici l'analyse d'un sirop obtenu dans ces conditions :

Degré de liqueur.....	12° B
Alcool 0/0 en volume.....	15°
Acidité totale exprimée en acide sulfurique 0/00....	2 ^{gr} , 2
Sucre réducteur.....	234,0
Cendres potassiques.....	9,2
Sulfate de potasse.....	moins de 1,0
Extrait sec à 100°.....	260,75

N° 140. — Sur l'analyse du lithopone; par M. Ch. COFFIGNIER.

Le lithopone est une couleur blanche, fabriquée pour la première fois en Angleterre, en 1874, sous le nom de *blanc sanitaire*. Pendant fort longtemps elle n'a pas été employée industriellement, mais, depuis quelques années, la production a pris une importance considérable. On peut estimer à 20 ou 30,000 tonnes la consommation annuelle de la France; comme il n'existe aucune fabrique française, cette énorme quantité est importée presque entièrement d'Allemagne. Au point de vue chimique, le lithopone est un mélange de sulfure de zinc, d'oxyde de zinc et de sulfate de baryte.

La valeur marchande est déterminée par la teneur en sulfure de zinc. De nombreuses contestations ayant eu lieu au sujet du pouvoir couvrant de types dits à même titre, M. le Dr Paul Drawe (1), a expliqué ces contestations en disant que cela prove-

(1) *Moniteur de Quesneville*, avril 1902 (d'après *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1902, p. 174).

nait de la présence de l'oxyde de zinc qu'il convenait de doser à part; il recommande donc d'attaquer le lithopone par l'acide chlorhydrique en présence de chlorate de potasse et de doser le zinc dans la solution. Une autre partie est traitée par l'acide acétique à 1 0/0, dans le but de dissoudre l'oxyde de zinc. Le résidu attaqué donne le zinc à l'état de sulfure. La différence entre les 2 dosages permet de calculer le zinc à l'état d'oxyde.

Je me suis procuré des échantillons à différents titres de plusieurs fabricants allemands et j'ai dosé le zinc contenu à l'état d'oxyde et à l'état de sulfure, ainsi que le sulfate de baryte. J'ai pu me convaincre que l'explication donnée par Drawe était insuffisante.

J'ai constaté que les différents lithopones traités par l'eau tiède abandonnaient des produits solubles et que la liqueur aqueuse contenait des chlorures et des sulfates, ou l'un ou l'autre de ces sels. De plus, dans les lithopodes donnant des résultats anormaux à l'analyse, la solution aqueuse contient du zinc.

Je résume dans les tableaux suivants les résultats de mes analyses. Dans la colonne 1 j'indique les résultats obtenus en dosant simplement le zinc sur le produit brut et en l'admettant entièrement à l'état de sulfure. Dans la colonne 2 se trouvent les résultats obtenus en dosant le zinc à l'état de sulfure et d'oxyde par la méthode de Drawe, sur le produit *lavé*, jusqu'au moment où les eaux ne donnent plus rien au nitrate d'argent et au chlorure de baryum. Je détermine en plus l'humidité et l'extrait aqueux.

Les lettres correspondent à des lithopones provenant de fabricants différents.

Je détermine l'extrait aqueux en épuisant 5 gr. de lithopone par l'eau tiède.

Types à 15/16 0/0 de sulfure de zinc.

	A.		B.		D.	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.
Humidité	»	0.70	»	0.22	»	0.96
Extrait aqueux	»	3.34	»	0.42	»	5.14
Oxyde de zinc	»	0.50	»	0.46	»	0.66
Sulfure de zinc	15.02	11.98	16.55	15.65	17.41	14.70
Sulfate de baryte ...	83.46	83.46	83.15	83.15	78.38	78.38
	98.48	99.98	99.70	99.90	95.76	99.84

	C.		E.	
	1.	2.	1.	2.
Humidité.....	»	0.48	»	0.18
Extrait aqueux.....	»	3.52	»	0.12
Oxyde de zinc.....	»	0.80	»	1.75
Sulfure de zinc.....	16.93	14.13	17.90	15.18
Sulfate de baryte.....	80.93	80.93	82.40	82.40
	97.86	99.86	100.30	99.63

Types à 20/22 0/0 de sulfure de zinc.

	C.		B.	
	1.	2.	1.	2.
Humidité.....	»	0.06	»	0.26
Extrait aqueux.....	»	0.24	»	0.38
Oxyde de zinc.....	»	1.00	»	0.38
Sulfure de zinc.....	23.08	21.66	23.55	22.76
Sulfate de baryte.....	76.80	76.80	75.85	75.85
	99.88	99.76	99.40	99.73

Types à 29/30 0/0 de sulfure de zinc.

	A.		D.		E.	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.
Humidité.....	»	0.32	»	0.14	»	0.34
Extrait aqueux.....	»	0.24	»	0.08	»	0.26
Oxyde de zinc.....	»	1.90	»	0.80	»	1.79
Sulfure de zinc.....	29.69	27.55	30.01	28.91	30.26	28.10
Sulfate de baryte...	70.07	70.07	69.68	69.68	69.53	69.53
	99.76	100.08	99.69	99.61	99.79	100.02

Types à 33/34 0/0 de sulfure de zinc.

	B.	
	1.	2.
Humidité.....	»	0.52
Extrait aqueux.....	»	0.76
Oxyde de zinc.....	»	2.68
Sulfure de zinc.....	31.46	28.55
Sulfate de baryte.....	67.63	67.63
	99.09	100.14

Des résultats que je viens de donner il me paraît donc résulter qu'il est nécessaire de doser l'oxyde de zinc puisqu'il peut varier

de 0,46 à 2,68 0/0 (1), mais qu'il convient également de doser l'humidité et surtout l'extrait aqueux variant de 0,08 à 5,14 0/0. Enfin, il faut doser le zinc sur le lithopone débarrassé de son extrait aqueux, pour ne pas compter à l'état de ZnS du zinc existant sous forme de sels solubles n'ayant aucune valeur comme couleur.

Tout ceci explique pourquoi la douane française, qui dose uniquement le sulfate de baryte, et considère tout le reste comme sulfure de zinc, est souvent en désaccord avec les expéditeurs allemands. Si l'analyse porte sur un produit riche en extrait aqueux, contenant des sels de zinc, l'écart peut atteindre 3 0/0 entre la teneur réelle en ZnS et celle déterminée par la douane française.

J'ajouterai que, si beaucoup d'échantillons m'ont donné des résultats très acceptables par la méthode que j'emploie, d'autres, au contraire, m'ont donné des résultats anormaux. J'ignore encore s'il faut attribuer le fait à des erreurs d'analyse; mais je me propose de reprendre les quelques analyses auxquelles je fais allusion.

(1) J'ai même trouvé des chiffres plus élevés.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Réunion annuelle de la Société chimique.

(Séances tenues les 16 et 17 mai 1902.)

Le Conseil de la Société chimique a décidé de convoquer chaque année les membres de la Société à une réunion générale qui pourra comprendre, une exposition, des communications, une conférence et enfin un banquet.

C'est en vertu de cette décision que la réunion a eu lieu cette année les 16 et 17 mai.

Les Compagnies de chemin de fer ont bien voulu accorder sur toutes les lignes le parcours à demi-place et le programme tracé par le Conseil a été complètement réalisé.

Le vendredi, 16 mai, la Société a tenu, 44, rue de Rennes, à 8 h. 1/2 du soir, une séance qui a été consacrée à entendre les *communications* des membres non résidents.

Le samedi, 17 mai, de 2 à 4 heures, il y a eu à l'Ecole de pharmacie, dans le grand hall, une exposition de produits chimiques et d'appareils, qui a attiré de nombreux visiteurs, on pourrait presque dire de trop nombreux visiteurs.

Le soir, à 4 heures, dans l'amphithéâtre Nord de l'école de pharmacie, M. RAMSAY a fait une très intéressante conférence sur les nouveaux gaz de l'air. M. Berthelot, président d'honneur de la Société, a rappelé en quelques mots l'histoire des gaz de l'air et a présenté ensuite M. Ramsay à son nombreux auditoire. L'amphithéâtre était comble et les auditeurs ont fait une chaleureuse ovation à MM. Berthelot et Ramsay.

Le soir, à 7 h. 1/2, un banquet qui a réuni de nombreux adhérents, a eu lieu chez Marguery, boulevard Bonne-Nouvelle. Voici les noms des personnes qui y ont assisté : Adrian, Aloy, Arth,

Aubin, Auger, Asselin, Baubigny, Béhal, Berlemont, Bertrand, Boudouard, Bougault, Bourgeois, Bouveault, Braemer, Brignonnet, Brochet, Buchet, Bullier, Carnot, Charabot, Chassevant, Chenal, Chavastelon, Colson, Darche, Defacqz, Delacre, Delépine, Desgrez, Donnan, Douilhet, Dupont F., Dupont J., Etard, Fabre, Faure, Fèvre, Fonzes-Diacon, Fourneau, Freundler, Gall, Gascard, Gautier A., Genvresse, Granger, Grassoreille, Guerbet, Guichard, Guye Ph., Guntz, Haller, Hanriot, Hébert, Hubac, Jaboin, Jaubert, Klobb, Kraus, Lauth, Layraud, Le Bel, Lecoq de Boisbaudran, Lerat, Lindet, Maillard, Maquenne, Marguery, Marquis, Meslans, Meunier, Minguin, Moissan, Mouneyrat, Moureu, Nœlting, Olivier, Petit, Quenessen, Ramsay, Rivals, Riban, Sabatier, Sommelet, Sandoz, Seguard, Silz, Taffe, Valeur, Viron, Wahl, Wild, Wyrouboff.

A la fin du banquet, M. Moissan, après quelques mots de remerciements aux membres de la Société chimique, a porté la santé de M. Ramsay. Ce dernier a répondu en rappelant les grands noms de la chimie française.

SÉANCE DU VENDREDI 16 MAI

Présidence de M. MOISSAN, président.

M. MOISSAN, en ouvrant la séance souhaite la bienvenue aux membres non résidents. Il est heureux de constater que la prospérité de la Société chimique va sans cesse croissant et pense que la création de sections filles contribuera à l'assurer.

M. le Président annonce que la Société chimique a délégué M. Haller pour la représenter au jubilé de M. Albert Scheurer organisé par la Société industrielle de Mulhouse et il ajoute que la Société a envoyé en même temps une adresse.

M. Paul SABATIER expose la méthode générale d'hydrogénation directe par contact en présence de divers métaux réduits, qu'il a instituée avec M. Senderens.

Le nickel se montre le plus actif : il agit à froid ou à température inférieure à 200° pour saturer d'hydrogène, les carbures éthyléniques, acétyléniques, le benzène et ses homologues, etc. Seuls les carbures à noyaux multiples ou compliqués résistent à la saturation complète. Les nitriles sont transformés en amines. Il agit aussi sur divers composés oxygénés volatils, oxydes du car-

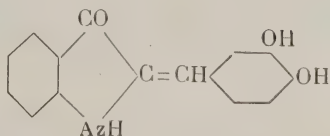
bone qui sont changés en méthane, dérivés nitrés (acide azotique, dérivés nitrés forméniques, nitrobenzène et analogues) qui sont changés en produits amidés correspondants. Avec les alcools, les aldéhydes ou les acides, il y a des destructions dont l'étude est poursuivie.

Le cuivre agit moins activement, à température plus haute et seulement dans certains cas (carbures acétyléniques, carbures éthyléniques α , composés nitrés) : il est sans action sur le noyau aromatique et aussi sur les oxydes du carbone. Le platine et le cobalt présentent une activité intermédiaire entre le nickel et le cuivre.

M. DELACRE, en faisant réagir sur le trichloracétate d'éthyle le benzène en présence du chlorure d'aluminium, a obtenu l'acide fluorène-carbonique dont il établit la constitution.

M. NOELTING (E.) communique sur quelques indogénides contenant des groupes auxochromiques : M. Baeyer (1) a montré que les indogénides qui se forment par l'action des aldéhydes aromatiques sur l'indoxyle ou l'acide indoxylique (dans ce dernier avec élimination d'acide carbonique) sont des corps colorés en rouge. Il était à prévoir que par l'introduction de groupes auxochromes elles deviendraient de véritables matières colorantes. L'expérience a vérifié ces prévisions; les colorants dérivés de l'indoxyle sont analogues à ceux dérivés de l'indanedione, mais en général un peu moins brillants et moins riches.

Indogénide protocatéchique



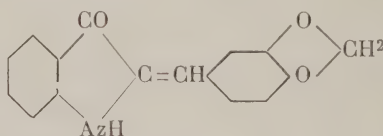
— On chauffe en solution alcoolique des quantités équimoléculaires d'acide indoxylique et d'aldéhyde protocatéchique pendant quelque temps à l'ébullition jusqu'à ce que tout dégagement d'acide carbonique ait cessé. Le produit de la réaction se sépare sous forme de flocons bruns par addition d'eau. Il est peu soluble dans l'eau, assez facilement dans les dissolvants organiques. La soude caustique le dissout avec une coloration violette. Cette solution est décolorée par l'hydrosulfite de soude.

(1) *D. ch. G.*, 1883, t. 16, p. 2196

L'indogénide teint la soie non mordancée en jaune-brun sale, la soie mordancée à l'alun en rouge un peu brunâtre. Sur les bandes mordancées de MM. Scheurer et Brylinski, on obtient les teintes suivantes :

Al.....	rouge.
Gl.....	rouge un peu violacé.
Fe.....	brun.
Cr.....	rouge violacé.
Bi.....	brun rouge.
Ce, Th, Zr, Y, Fi.....	brun.
Sn.....	rouge jaunâtre.
Pb.....	brun jaunâtre.

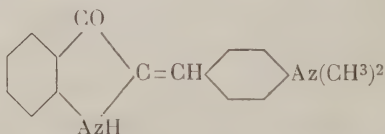
Indogénide du pipéronal



— On chauffe les quantités calculées des deux ingrédients en solution alcoolique diluée et quand le dégagement d'acide carbonique a cessé on ajoute de l'eau. L'indogénide se sépare sous forme de cristaux orangés. Par une nouvelle cristallisation dans l'acide acétique le point de fusion monte à 221° et reste ensuite constant.

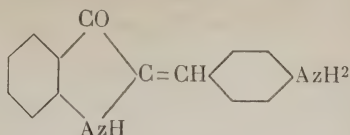
L'acide sulfurique concentré dissout ce corps avec une coloration rouge-bordeaux ; comme les deux groupes hydroxyles ne sont plus libres, il ne teint naturellement plus les mordants.

Indogénide de l'aldéhyde diméthylamidobenzoïque



— Obtenue en chauffant les solutions alcooliques des deux composants. Elle forme des aiguilles rouges, fusibles à 226-227°, facilement solubles dans l'alcool et les dissolvants organiques, très peu dans l'alcool. Les acides la dissolvent facilement en formant des sels que l'eau ne dissocie pas.

Cette indogénide est un colorant basique ; elle teint la soie et le coton mordancé au tannin en nuances rouges un peu ternes. Une ébullition prolongée détruit le colorant.

Indogénide de l'aldéhyde paramidobenzoïque

— Elle se prépare comme le dérivé diméthylé et forme des aiguilles rouges brunes, facilement solubles dans l'alcool. Elle ressemble beaucoup au dérivé diméthylé, mais elle donne en teinture sur soie et coton mordancé des nuances saumon.

Dans ces expériences j'ai été secondé par M. Félix Kalm.

M. GUNTZ donne les conditions de préparation du baryum qu'il a obtenu pur en chauffant dans le vide vers 950 degrés de l'amalgame de baryum dans une nacelle en fer. Il est nécessaire de chauffer très lentement et pour cela d'employer le chauffage électrique par résistance qui seul permet d'opérer convenablement. Le baryum est un métal d'un blanc d'étain, adhérant très fortement à la nacelle en fer où il est fondu, s'altérant très rapidement à l'air en devenant noir par l'absorption de l'azote. Il se combine facilement à l'hydrogène, à l'azote pour donner un hydrure et un azoture. Ces deux composés ayant une tension de dissociation au rouge, il se produit des phénomènes de déplacement dans l'action de H sur l'azoture et réciproquement. Le strontium se comporte absolument de la même manière en donnant un hydrure et un azoture. C'est comme le baryum un métal très volatil au rouge dans le vide, ce qui permet de l'obtenir cristallisé par sublimation. On obtient également ces deux métaux en chauffant dans le vide leurs alliages avec des métaux non volatils.

M. BLAISE montre qu'en condensant dans des conditions convenables les éthers des acides gras bromés avec le trioxyméthylène, on obtient des β -oxyacides à fonction alcoolique primaire et dont il se propose de développer l'étude. L'oxypivalate d'éthyle obtenu d'après cette réaction fournit par l'action du perbromure de phosphore le bromopivalate d'éthyle. Ce dernier, condensé avec le cyanacétate d'éthyle potassé devrait conduire à l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique. En réalité, on obtient bien un acide diméthylglutarique, mais il est entièrement différent de celui qu'on prépare en oxydant les dérivés du camphre. Comme il est difficile de douter de la constitution de ce dernier, il faut vraisemblablement admettre une transposition moléculaire profonde au cours

de la réaction synthétique. M. Blaise se propose d'étudier cette réaction et de rechercher si l'acide obtenu par synthèse ne serait pas un acide α et β -diméthylglutarique.

M. GENVRESSE a repris, en collaboration avec un de ses élèves, M. Chablay, l'étude de l'essence de marjolaine qui contiendrait, d'après M. Bruylants, un terpène dextrogyre, d'après M. Mudler, un stéaroptène ayant pour formule $C^{14}H^{30}O^5$ et d'après MM. Beilstein et Wigand, un hydrate de sesquiterpène.

MM. GENVRESSE et CHABLAY ont opéré sur deux essences provenant de deux origines différentes et ont trouvé les mêmes résultats.

L'essence de marjolaine contient du pinène gauche, une cétone nouvelle ayant pour formule $C^{10}H^{16}O$ et très probablement de la pulégone.

Le terpène a été identifié avec le pinène par son nitrosochlorure et son chlorhydrate.

La cétone nouvelle est un liquide sentant la menthe, bouillant à $208-209^\circ$ sous la pression de 740 mm. Ses constantes physiques sont :

$$d_{20} = 0,929; \quad n_D = 1,46 \text{ à } 20^\circ;$$

$$\alpha_{(D)} = +11^\circ 10' \text{ à } 21^\circ \text{ en solution chloroformique.}$$

Elle possède une double liaison ; elle se combine au bisulfite de sodium, à l'hydroxylamine et à la semicarbazide. Son oxime bien cristallisée en belles aiguilles fond à $88-89^\circ$; traitée par l'acide sulfurique étendu, l'oxime régénère la cétone primitive. La semicarbazone fond à 170° .

L'essence de marjolaine contient en outre un liquide bouillant à $220-225^\circ$ sous la pression de 738 mm. et donne avec le chlorhydrate d'hydroxylamine une oxime fondant à $118-119^\circ$. Or la pulégone bout à cette température et donne une oxime fondant aussi à $118-119^\circ$.

Les auteurs continuent ce travail.

M. GENVRESSE présente un travail qu'il a fait en collaboration avec un de ses élèves, M. Langlois, sur l'essence de vétyver, dont les constituants, malgré le travail intéressant et consciencieux de M. Theulier n'étaient point connus.

L'essence de Bourbon et celle distillée à Grasse ont les mêmes constituants, quoiqu'en proportions différentes ; un sesquiterpène et un éther sesquiterpénique.

Le sesquiterpène $C^{15}H^{24}$ bout à $262-263^\circ$ sous une pression de 740 mm. ; sa densité à 20° est de 0.932 et son pouvoir rotatoire de

+ 18° 19' à 15° et en solution chloroformique ; son poids moléculaire trouvé est 197 au lieu de 204 nombre théorique. Il présente tous les caractères des sesquiterpènes et n'a pu être identifié jusqu'à présent à aucun sesquiterpène connu.

L'éther qui sent le vétyver bout vers 100° sous une pression de 10 mm. Sous l'influence de la potasse alcoolique et même de l'eau, il se saponifie en donnant un alcool sesquiterpénique $C^{15}H^{26}O$ et un acide dont la formule déduite de l'analyse de son sel d'argent serait $C^{15}H^{24}O^4$. Cette formule n'est que provisoire.

L'alcool est un liquide sirupeux bouillant de 170 à 175° sous une pression de 10 mm. ; il n'a point d'odeur, sa densité est 1,011 à 20° et son pouvoir rotatoire de 53° 47' à la même température et en solution alcoolique.

L'acide est sirupeux et incristallisable.

MM. Genvresse et Langlois continuent l'étude de cette essence.

M. GENVRESSE expose, en son nom et en celui d'un de ses élèves, M. Verrier, le résultat de leurs recherches sur l'essence d'hysope.

Ce produit contient du cinéol et un alcool ayant pour formule $C^{10}H^{18}O$. Le cinéol a été déterminé par son point d'ébullition : 175-177° et par la propriété qu'il possède de donner avec HBr un composé cristallisé, insoluble dans l'éther de pétrole et décomposable par H^2O en redonnant le produit primitif.

L'alcool bout à 210-213° sous une pression de 740 mm. ; il présente tous les caractères d'un alcool tertiaire ; il n'ont pu jusqu'à présent l'identifier à aucun alcool connu.

Ils en continuent l'étude.

M. TAFTE (H.) communique sur analyse des laits altérés. L'auteur s'élève contre les procédés : soude alcaline, résorcine, etc. tendant à la liquéfaction du caillot de caséine, les alcalis ayant le grand inconvénient de fausser le chiffre des cendres, de tous le plus constant, partant le plus important pour déterminer le mouillage, la résorcine étant d'application très incertaine, très difficile en raison de la concentration à conserver.

Il préfère de beaucoup brasser la masse laiteuse, en bouteilles pleines avec des billes de verres jusqu'à finesse extrême et prélever, avec des pipettes jaugées *ad hoc* le volume accoutumé pour évaporer à extrait sec, ou encore peser 10^{gr},320 dans la capsule de Pt à extrait.

Si l'échantillon de lait prélevé pour la contre-expertise et altéré remplit bien le flacon cacheté, l'altération en un mois et plus n'a

pas pour effet de changer les résultats davantage que les modifications, que le lait d'une même vache subit habituellement dans la mamelle en moins de 48 heures, c'est-à-dire dans un délai qui sépare le prélèvement de l'échantillon suspect de celui de l'échantillon de vérification.

M. FONZES-DIACON communique à la Société les résultats des expériences qu'il a poursuivies durant cette année, en collaboration avec M. le professeur de Forcrand, sur les propriétés physiques des hydrures des métalloïdes de la deuxième famille.

Les hydrogènes sélénisés et sulfurés ont pu être obtenus purs et secs par l'action de l'eau sur un excès de séléniure ou de sulfure d'aluminium. Ces deux gaz présentent une très grande analogie par leurs propriétés physiques : les pressions critiques sont identiques (92 et 91 atmosphères) ; les rapports $\frac{T}{T_c}$, $\frac{PM}{D}$, $\frac{L}{T}$ sont des nombres très voisins ; les chaleurs de formations des deux hydrates sont presque les mêmes ; les deux courbes de solubilité se confondent presque ; les deux courbes de tensions de vapeur sont à peu près parallèles.

La température critique de décomposition de l'hydrate est sensiblement la même $+ 30^\circ$.

Comme conclusion générale on peut dire que, à tous les points de vue étudiés, H^2S et H^2Se ont des propriétés aussi voisines que possible, mais très différentes de celles de l'eau.

Afin de comparer l'hydrogène telluré aux deux hydrures précédents, les auteurs ont essayé de décomposer le tellure d'aluminium par l'acide métaphosphorique, mais le gaz obtenu renferme toujours de fortes proportions d'hydrogène.

En refroidissant le mélange de ces deux gaz dans un tube en V, à l'abri de la lumière, l'hydrogène telluré se solidifie en masse gélatineuse incolore à -48° et entre en ébullition vers 0° , mais en se dissociant partiellement.

La densité de TeH^2 liquide à -20° est de 2.5.

Par ses propriétés physiques ce gaz s'éloigne légèrement de SH^2 et de SeH^2 , mais moins toutefois que H^2O , qui ne présente guère de commun avec ces liquides que l'analogie de formule.

Le détail des expériences présentées par les auteurs paraîtra dans un mémoire publié par les *Annales de Physique et de Chimie*.

SÉANCE DU VENDREDI 25 JUILLET 1902.

Présidence de M. DE CLERMONT, ancien président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. BRUNEL, préparateur au Conservatoire des Arts et Métiers, rue Saint-Martin;

M. ANDREAN (Roland), chimiste à la Pharmacie centrale, 54, rue de Cléry, présenté par MM. AUGER et BÉHAL;

M. RAMPONT, à Montmorency;

M. CHASTAGNOL (Henri), 76, avenue des Gobelins.

Sont nommés membres non résidents :

M. le Dr DUSTERBEHN, Plöck 9, à Heidelberg;

M. ELIET (Paul), pharmacien à Masnières (Nord);

M. ALLIOT (Henri), directeur du laboratoire de recherches scientifiques et industrielles de M. G. Jacquemin, à Malzéville, près Nancy;

M. CAZES (Eugène), 65, allée de Montfermeil, au Raincy.

Sont proposés et nommés membres non résidents :

M. ABENOIT (Maxime), 5, rue de la Paroisse, à Versailles, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL;

M. POISSONNIER (Gabriel), pharmacien à Aigurande (Indre), présenté par MM. BÉHAL et SOMMELET.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Thermodynamique et chimie, de M. P. Duhem;

Le 44^e fascicule du 2^e supplément du *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, de Wurtz;

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach;

Le *Bulletin mensuel de l'Association des docteurs en pharmacie*;

La *Revue médico-pharmaceutique*, de Pierre Apéry;

Field operations of the division of soils de 1900.

M. FOURNIER, 34, rue Halli, a déposé un pli cacheté à la date du 25 juillet.

M. BRENANS a obtenu en partant de l'orthonitraniline un nouveau phénol diiodé. En mélangeant des solutions de chlorure d'iode et d'orthonitraniline dans l'acide acétique, il a préparé, en variant les conditions : tantôt l'orthonitraniline diiodée $C^6H^2(AzH^2)(AzO^2)(I^2)$, aiguilles jaunes fusibles à 122° ; tantôt l'orthonitraniline monoiodée $C^6H^3(AzH^2)(AzO^2)(I)$ 1.2.4, aiguilles ou prismes jaune orange fusibles à 122° . Le dérivé diazoïque de ce dernier corps a été décomposé au moyen de l'iodure de potassium et a fourni un nitrobenzène diiodé $C^6H^3(AzO^2)(I^2)$ 1.3.6, fines aiguilles jaunes fusibles à 109° . La base correspondante, l'aniline diiodée $C^6H^3(AzH^2)(I^2)$ 1.3.6, aiguilles fusibles à 88° , a donné par diazotation et décomposition du diazoïque en présence de l'eau le diiodophénol $OH-C^6H^3-I^2$ 1.3.6, aiguilles ou prismes fusibles à 99° , dont il a préparé l'éther acétique $C^2H^3O^2-C^6H^3-I^2$ 1.3.6, prismes fusibles à 70° .

Dans l'action de l'iode et de l'oxyde de mercure sur le phénol en solution dans l'alcool, Hlasiwetz et Weselsky ont obtenu, en variant les proportions, soit le paraiodophénol $OH-C^6H^4-I$ 1.4 avec un peu de métaiodophénol $OH-C^6H^4-I$ 1.3, soit un diiodophénol $OH-C^6H^3(I^2)$, dont ils n'ont pas indiqué la constitution. L'auteur montre qu'il ne se forme pas, dans cette réaction, de para et de métaiodophénol, mais de l'orthoiodophénol $OH-C^6H^4-I$ 1.4 avec du diiodophénol $OH-C^6H^3-I^2$ 1.2.4 et que le phénol diiodé de ces savants est un mélange de diiodophénol $OH-C^6H^3-I^2$ 1.2.4 et de triiodophénol $OH-C^6H^2-I^3$ 1.2.4.6 et doit être rayé de la littérature chimique.

M. VADAM rappelle, au sujet de la communication de M. Surre, qu'il a fait connaître en janvier 1897, une méthode de caractérisation des alcaloïdes végétaux au moyen des réactions micro-chimiques. M. Vadam avait obtenu des réactions absolument identiques à celles signalées par M. Surre et avait pu caractériser les alcaloïdes pour lesquels l'auteur n'avait pas signalé de réactions caractéristiques; en outre, M. Vadam a présenté à la Société de Pharmacie de Paris le tableau groupant ces réactions.

M. CHARABOT signale la présence de proportions considérables (environ 50 0/0) de méthylantranilate de méthyle dans l'huile essentielle extraite des feuilles du mandarinier.

M. DELÉPINE expose la suite de ses recherches sur les composés sulfurés et azotés dérivés du sulfure de carbone. Il rappelle que les éthers halogénés réagissent sur le thiosulfocarbamate d'ammo-

nium en donnant les éthers du type $\text{AzH}^2.\text{CS}.\text{SR}$, identiques à ceux que l'on obtient en fixant H^2S sur les éthers sulfocyaniques.

Ces éthers donnent avec l'anhydride acétique des dérivés acétylés $\text{CH}^3\text{CO}.\text{AzH}.\text{CS}.\text{SR}$, identiques aux produits d'addition de l'acide thioacétique aux mêmes éthers sulfocyaniques.

Les iodures alcooliques conduisent aux iodhydrates des éthers imidodithiocarboniques du type $\text{AzH}=\text{C}(\text{SR})(\text{SR}')$.

Ces éthers sont instables, du moins dans les premiers termes. La chaleur les change en mercaptan et éther sulfocyanique qui se polymérise ou non; le contact de l'eau et de la potasse, l'action de l'acide picrique et des alcalis, l'action de l'acide azoteux produisent également des réactions intéressantes dont le détail sera donné dans le mémoire original.

M. BÉHAL présente un mémoire de MM. Ville et Moitessier : *Action du sang sur l'eau oxygénée*; et un mémoire de M. Pozzi-Escot : *Recherches sur les ferments diastasiques de l'« Eurotium orizæ »*.

M. HALLER présente une note de M. Imbert sur le pouvoir rotatoire du chlorhydrate de cocaïne.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 141. — L'arsenic existe normalement chez les animaux et se localise surtout dans les organes ectodermiques; par M. Armand GAUTIER.

Lorsqu'en 1899 je reconnus la présence de l'arsenic dans quelques organes des animaux, en particulier, la peau et ses appendices, la glande thyroïde et le thymus, je ne doutais pas qu'il ne dut surgir des contradicteurs. Comment aurait-il pu en être autrement lorsque, dans les laboratoires de toxicologie, je voyais persister encore hier, pour procéder à cette recherche, la méthode de destruction des organes par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique qui, même en vase clos, fait perdre une partie de l'arsenic comme je l'ai démontré déjà en 1876 (1); ou lorsque, pour

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 8, p. 384 et suiv.

une recherche aussi délicate, on indiquait comme un progrès, il y a quelques mois, de verser directement dans l'appareil de Marsh le produit brut de la destruction, fut-elle en apparence complète, de la matière suspecte !

Je n'ai donc pas été surpris lorsque C. Hödlmoser, d'abord puis Karl Cerny et E. Ziemke annoncèrent n'avoir, dans la recherche de l'arsenic normal des organes, obtenu que des résultats négatifs ou douteux. Mais la quantité d'arsenic à retrouver est trop faible, et la méthode trop délicate à manier, pour que ces résultats discordants puissent prévaloir contre plus de trente expériences où j'ai toujours constaté l'arsenic quand je m'adressais aux organes normalement arsénicaux : peau et ses appendices, thyroïde, thymus, etc., alors que le foie, la rate, les muscles, l'estomac, le tissu cellulaire, les poumons, les glandes de toutes sortes, les testicules, l'intestin, le sang, les urines des mêmes animaux ne donnaient pas trace de ce métalloïde, ou moins de $1/200^e$ de milligramme pour 200 à 300 grammes de matière, soit moins de un vingt millionième à un trente millionième du poids de ces divers organes.

La lecture des mémoires des savants ci-dessus cités ayant, tous les trois, méconnu l'existence de l'arsenic normal suffit, d'ailleurs, à montrer que les méthodes qu'ils ont suivies ont occasionné des pertes d'arsenic et que les résultats qu'ils ont obtenu ne pouvaient être que variables ou douteux.

M. Hödlmoser a surtout cherché l'arsenic dans la glande thyroïde. Il semble avoir agi avec grand soin et pense avoir suivi point par point ma méthode ; mais, même dans des mains expertes, celle-ci demande à être appliquée très attentivement. Je n'en veux pour preuve que les tâtonnements et les résultats négatifs par lesquels sont passés d'abord MM. Lepierre, G. Bertrand et d'autres, résultats que je citerai plus loin.

Pour montrer le degré de précision de sa technique, Hödlmoser prend quatre parties *a*, *b*, *c*, *d*, chacune de 100 gr. de foie. La première sert de témoin ; *b* reçoit $0^{mgr},58$ d'acide arsénieux ; *c*, $1^{mgr},16$ et *d*, $1^{mgr},74$. Après destruction de la matière et passage à l'appareil de Marsh, l'anneau *c*, qui aurait dû peser $0^{mgr},9$, pesait $0^{mgr},7$ seulement et l'anneau *d*, qui eut dû peser $1^{mgr},3$, ne pesait aussi que $0^{mgr},7$. Il y avait donc eu, dans le cas *c*, perte de 2 déci-milligrammes et dans le cas *d*, perte de 6 déci-milligr. d'arsenic, c'est-à-dire perte d'arsenic très notablement supérieure à celles qu'on peut trouver normalement dans les organes arsénicaux.

Malgré cette imperfection évidente dans l'application de la mé-

thode, Hödlmoser arrive cependant à retrouver de temps en temps des traces d'arsenic. Mais dès lors, ou bien ces traces existent normalement, ou, si elles n'existent pas, les recherches de Hödlmoser sont fautives, les réactifs, probablement l'acide nitrique, introduisant ce métalloïde; et si les réactifs sont arsenicaux, la marche suivie est bien notoirement mauvaise, car ce n'est pas de temps en temps, mais à chaque fois qu'on eut dû retrouver l'arsenic existant dans les réactifs.

Hödlmoser conclut que la différence de ses résultats et des miens tient, sans doute, à la différence de la nature du sol où ont poussé les pâturages qui ont nourri les animaux. Mais il me semble que s'il en était ainsi, si l'arsenic était un élément étranger amené par l'aliment et ne se localisant pas nécessairement dans certains organes, on le retrouverait un peu partout chez l'animal, dans le sang, l'intestin, les muscles, les glandes, le foie surtout, tandis qu'au contraire je ne l'ai trouvé que dans la thyroïde, le thymus, la peau et ses annexes.

Contrairement à Hödlmoser qui, généralement, mais non toujours, n'a pas trouvé d'arsenic, K. Cerny (1) dans ses 29 essais en a trouvé une fois sur deux environ : Dans la thyroïde humaine, 9 fois sur 13 cas; dans le foie, 1 fois sur 3; dans le thymus, 1 fois sur 5; dans les foies de 7 hommes, 4 fois. En somme, en 29 essais, Cerny retrouve l'arsenic 15 fois. Il termine son mémoire par ces conclusions :

« De ces résultats, qui ne diffèrent pas essentiellement de ceux de Hödlmoser, on peut conclure que *de minimes traces d'arsenic sont présentes dans l'organisme animal, comme dans toute la nature*, mais que ces traces ne peuvent y jouer aucun rôle. » Cerny ne me paraît pas raisonner ici suivant les règles d'une bonne logique : retrouvant l'arsenic une fois sur deux, il conclut que ses résultats ne diffèrent pas essentiellement de ceux de Hödlmoser, qui, lui, ne retrouve ces traces que très exceptionnellement. Trouvant de l'arsenic, à l'état de traces dans les organes, il pense qu'elles ne peuvent y jouer aucun rôle. Enfin il affirme que les organes des animaux contiennent de l'arsenic *à la façon de tous les corps de la nature*. Je réponds que je n'ai pu en trouver, ou du moins au-dessus de un vingtmillionième de leur poids, dans aucun organe, sauf dans les organes arsénicaux, et que des milliers d'expertises légales qui ont nécessité la recherche de l'arsenic à peu près partout, dans les aliments, les boissons, les organes, etc.,

(1) *Zeit. phys. Ch.*, 1902, t. 34, p. 408-416.

n'ont permis de le retrouver que tout à fait exceptionnellement, très rarement. Cerny se trompe donc quand il affirme que tous les corps de la nature sont plus ou moins arsenicaux. Depuis longtemps les experts chimistes se sont élevés avec raison contre cette thèse de Raspail, que reproduit ici Cerny, thèse dangereuse, paradoxale, de pure fantaisie.

Enfin, comme Cerny, E. Ziemke trouve souvent aussi de l'arsenic à l'état de traces dans les organes de la vie animale et comme lui conclut que, ce métalloïde n'existe pas normalement chez les animaux (1).

Ces critiques suffiraient déjà pour enlever toute portée aux restrictions précédentes, mais les auteurs ci-dessus sont contredits formellement non seulement par mes nombreux résultats positifs et concordants mais aussi par ceux que je vais faire connaître.

En 1900, M. Lepierre, professeur à l'Université de Porto, voulut reproduire mes recherches. Après quelques tâtonnements dont il me fit part, il parvint à retrouver l'arsenic dans les organes arsenicaux ou je l'avais signalé, en particulier dans les poils et la peau.

M. Pagel, chef des travaux à l'École de pharmacie de Nancy, service du Professeur Schlagdenhauffen, prit, en 1900, pour sujet de sa thèse inaugurale : *De l'arsenic normal chez les animaux*. Il retrouva l'arsenic dans tous les organes ou je l'ai signalé et même dans le testicule (2).

M. Imbert, professeur agrégé de l'École supérieure de pharmacie de Montpellier et M. Badel, son collaborateur, ont aussi retrouvé, comme les savants précédents, l'arsenic dans les rares organes où il existe normalement.

Mais, à M. G. Bertrand, chef de service à l'Institut Pasteur, et dont tout le monde connaît la précision et l'habileté expérimentale, revient le mérite à la fois d'avoir ajouté de nouvelles preuves à mes démonstrations, et d'avoir, à propos de ces recherches, perfectionné la méthode déjà si parfaite de l'appareil de Marsh.

Non seulement M. G. Bertrand a retiré l'arsenic des glandes thyroïdes de veau et de porc des abattoirs, mais encore des mêmes glandes prises sur des phoques pêchés au Spitzberg, circonstance

(1) *Apotheke Zeitung*, 1902, t. 17. — Je ne connais ce dernier travail que par un extrait. Il semble que Cerny et Ziemke se soient attendus à trouver des milligrammes d'arsenic dans les organes, et que des traces de ce métalloïde ne comptent pas pour eux, sans doute parce qu'ils en admettaient d'avance la présence dans tous les corps de la nature, y compris leurs réactifs.

(2) *Thèse de pharmacie de Nancy*, 1900.

qui exclut entièrement l'hypothèse d'une contamination possible accidentelle de l'animal par l'arsenic ambiant. Comme moi, M. G. Bertrand a retrouvé l'arsenic dans la peau et ses annexes, surtout dans les poils, les ongles, les cornes. Il l'a retrouvé chez des animaux jeunes, tels que veaux de 1 mois, génisses de 18 mois, qui avaient été élevés depuis leur naissance à l'École vétérinaire l'Alfort, et pour lesquels on pouvait affirmer qu'ils n'avaient reçu l'arsenic dans aucune circonstance.

J'ajoute enfin, qu'avant mes recherches, W. Abénius, de Stockholm, se préoccupant de l'existence possible de l'arsenic dans certaines laines teintes l'y décèla dans tous les cas; mais ayant eu la curiosité d'examiner aussi les laines brutes de mouton, à la grande surprise, il y trouva aussi de l'arsenic. Abénius en conclut simplement qu'il était très probable que les moutons de son pays avaient tous été passés dans des bains arsenicaux, ... sans doute pour les débarrasser de leurs parasites.

J'accorderai cependant à mes contradicteurs que dans les organes à arsenic, ce métalloïde peut presque disparaître à certains moments et dans quelques circonstances qui restent encore obscures. Dans la thyroïde et la peau, il m'arriva de n'en trouver que de faibles traces; le cerveau peut n'en pas contenir. Mais j'ai montré qu'à certaines époques, l'organisme se décharge de son arsenic qui disparaît des organes internes pour passer dans la peau, les poils, les cheveux, les cornes et chez la femme pour échapper par les menstrues.

J'ajoute en finissant que dans des expériences d'une telle délicatesse, il faut, si l'on ne veut aboutir au doute et à la négation, non seulement savoir parfaitement manier la méthode, mais se donner la peine de contrôler très soigneusement tous ses réactifs en cherchant l'arsenic dans 300 grammes au moins de chacun des réactifs employés, les faisant passer séparément par toutes les phases successives de la méthode de recherche de l'arsenic telle que je l'ai décrite (*loc. cit.*), méthode sur laquelle je me propose de revenir à propos de perfectionnements nouveaux dans l'appareil de Marsh.

N° 142. — Sur l'existence de l'arsenic dans l'organisme;
par M. Gabriel BERTRAND.

Jusqu'aux recherches publiées en 1899 et 1900, par M. Arm. Gautier (1), on admettait, d'une manière absolue, l'absence de

1) Sur l'existence normale de l'arsenic chez les animaux et sa localisation

l'arsenic dans le corps de l'homme. Les quelques cas où des traces de cet élément avaient été signalées s'expliquaient sinon par l'impureté des réactifs employés pour les recherches, du moins par quelque circonstance accidentelle, comme l'ingestion de médicaments, d'aliments ou de poussières contenant de l'arsenic.

En démontrant que les glandes thyroïdes et quelques autres parties de l'homme et des animaux renferment normalement des petites quantités d'arsenic, M. Arm. Gautier a transformé et défini l'aspect de cette question importante de médecine légale. Bien mieux, il a fait entrer l'étude de l'arsenic dans le domaine de la physiologie.

Mais, pour que cette démonstration, avec toutes ses conséquences, conserve sa valeur, il faut que le fait principal sur lequel elle repose, c'est-à-dire l'existence normale de l'arsenic dans l'organisme, reste établie d'une façon indiscutable. Or, plusieurs mémoires, dus à Hödlmoser (1), Ziemke (2), Cerny (3), viennent de mettre les assertions de M. Arm. Gautier formellement en doute.

Vivement intéressé par le rôle possible de l'arsenic dans l'organisme vivant, rôle comparable sous certains rapports à celui du zinc, de l'iode, du manganèse et de quelques autres éléments qui n'existent, eux aussi, qu'en très petites proportions, j'ai été conduit à répéter, pour ma part, les expériences de M. Arm. Gautier. Les résultats auxquels je suis parvenu me paraissent si démonstratifs que je crois utile de les communiquer.

J'ai repris d'abord l'étude de la méthode bien connue de Marsh, méthode que j'ai perfectionnée dans ses détails d'exécution au point qu'il m'est possible d'obtenir des anneaux visibles avec des poids d'arsenic aussi minimes que 1 millième et même un 1/2 millième de milligr. (4).

J'ai pu constater alors que l'acide azotique le plus pur du commerce renferme toujours des quantités appréciables d'arsenic

dans certains organes (*C. R.*, 1899, t. **129**, p. 929-936). — Localisation, élimination et origines de l'arsenic chez les animaux (*C. R.*, 1900, t. **130**, p. 284-291). — La fonction menstruelle et le rut des animaux. Rôle de l'arsenic dans l'économie (*C. R.*, 1900, t. **131**, p. 361-367).

(1) Enthalten gewisse Organe des Körpers physiologischer Weise Arsen (*Zeit. phys. Ch.*, 1901, t. **33**, p. 329-344)

(2) *Apotheker Zeitung*, 1902, t. **47**.

(3) Ueber das Vorkommen von Arsen im thierischen Organismus (*Zeit. phys. Ch.*, 1902, p. 408-416).

(4) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, 1902, t. **27**, p. 851.

mais j'ai pu le purifier jusqu'à ne plus contenir que $1/3000000000^e$ de son poids de métalloïde.

C'est en possession de cette méthode et de ces réactifs que j'ai entrepris l'étude de l'arsenic normal.

A la question : y a-t-il, oui ou non, de l'arsenic dans l'organisme? je vais répondre d'une façon positive et, je l'espère, à l'abri des critiques.

J'ai évité de me servir, pour cette étude, de glandes thyroïdes et de tissus humains, parce qu'il est presque impossible d'affirmer que les individus servant aux expériences n'ont jamais été soumis à quelque médication ou contamination arsenicale. J'ai évité aussi les recherches sur le cheval, parce que celui-ci est quelquefois traité par l'acide arsénieux et qu'on ne peut être sûr, par suite, de l'origine naturelle de l'arsenic retrouvé dans ses organes.

J'ai recherché d'abord l'arsenic dans des glandes thyroïdes de veau et de porc, puis dans les soies de ce dernier animal, les plumes de l'oie, la corne du bœuf, les poils et les ongles du chien, etc. Je n'ai pas tardé à remarquer que les tissus kératiniques étaient relativement très riches en arsenic, beaucoup plus même que les glandes thyroïdes.

39 gr. de poils noirs, par exemple, provenant de trois chiens, fournirent un bel anneau de près de 1 dixième de milligr. d'arsenic (1).

50 gr. de corne de bœuf, pulvérisée au laboratoire, donnèrent même l'énorme proportion de 2 dixièmes $1/2$ de milligr. d'arsenic, c'est-à-dire de 5 milligr. de ce métalloïde par kilogr. (2).

Mais, comme tous ces objets d'étude, malgré les précautions dont je m'entourais, ne présentaient pas encore pour moi toute la sécurité désirable, je m'adressai à M. Nocard. Le distingué professeur de l'école d'Alfort voulut bien m'envoyer des pièces provenant d'un veau, âgé de 1 mois, né à l'Ecole vétérinaire, et d'une génisse de 18 mois, d'origine connue, achetée très jeune, et élevée également dans ses écuries d'études.

Les résultats obtenus avec les poils et les ongles de ces deux animaux, mais surtout avec les cornes de la génisse, furent tout à fait positifs. 20 gr. de substance, dont la destruction exigeait seulement une soixantaine de grammes du mélange acide, suffirent dans tous les cas pour obtenir des anneaux très nets d'arsenic.

(1) Employé pour la destruction : 100 gr. du mélange acide.

(2) Employé pour la destruction : 165 gr. du mélange acide.

Celui qui provenait des cornes représentait environ 2 centièmes de milligr., soit cent fois davantage que n'en contenaient les réactifs employés.

La peau et même le foie (1) fournirent aussi des traces de métalloïde (quelques millièmes de milligramme). D'une manière générale, les tissus de la génisse étaient plus riches que les tissus correspondant du veau. Il semble qu'il y ait accumulation d'arsenic avec l'âge, car les cornes du bœuf étaient à leur tour, comme on peut s'en rendre compte par les chiffres indiqués plus haut, beaucoup plus riches que celles de la génisse. Il semble aussi, en comparant la série des expériences, que les poils noirs soient plus riches que les poils blancs. Il serait curieux d'examiner si les tissus kératiniques représentent une réserve d'arsenic et si les cellules pigmentophages, découvertes par M. Metchnikoff (2), jouent un rôle dans les migrations de cet élément à travers l'organisme.

Je puis ajouter encore une preuve convaincante de l'existence normale de l'arsenic dans l'organisme. Grâce à l'obligeance de S. A. S. le prince de Monaco, j'ai pu examiner des glandes thyroïdes provenant de phoques (*Phoca barbata*), capturés au voisinage du Spitzberg, dans des conditions, par conséquent, où on ne peut même pas invoquer la contamination industrielle de l'atmosphère respirée par les animaux. 50 gr. de ces glandes, attaquées par 75 gr. de mélange acide et 10 gr. d'acide sulfurique, ont donné un anneau très net, d'au moins 1 centième de milligr.

Je n'insisterai pas trop, en terminant, sur les variations de la teneur en arsenic que paraissent éprouver les glandes thyroïdes quand on compare les résultats de M. Arm. Gautier avec ceux obtenus par Hödhmoser, Ziemke, Cerny et moi-même. J'estime, en effet, que les dosages de quantités aussi minimes d'arsenic sont si délicates, que les comparaisons ne peuvent être faites utilement que par un même observateur, bien en possession de la méthode.

La seule conclusion qu'on puisse alors retenir à ce sujet est uniquement d'ordre qualitatif. Or, les contradicteurs mêmes de M. Arm. Gautier ont signalé, l'un dans plusieurs de ses essais, l'autre dans presque tous, l'apparition de traces arsenicales. La

(1) Le foie est très facile à détruire; pour 50 gr., on employait seulement 5 gr. d'acide sulfurique et 50 gr. du mélange acide. Pour la peau, on a pris le double de ces quantités.

(2) *Ann. de l'Institut Pasteur*,

crainte, très légitime d'ailleurs, d'avoir introduit ces traces au cours des opérations, a pu seule empêcher ces savants de conclure avec certitude en faveur de l'existence de l'arsenic dans l'organisme.

Après mes expériences, cette crainte ne peut plus, je crois, persister. La richesse des tissus kératiniques en arsenic est tellement au-dessus, dans certains cas, des erreurs expérimentales, qu'il ne reste plus qu'à envisager l'importance et le rôle physiologique de cet intéressant métalloïde.

**N° 143. — Sur la recherche de très petites quantités d'arsenic ;
par M. Gabriel BERTRAND.**

J'ai dit, dans une note antérieure (1), que j'étais arrivé à perfectionner la méthode de recherche de l'arsenic au point de retrouver jusqu'à un millième et même un demi-millième de milligramme de ce métalloïde. J'indiquerai dans celle-ci les précautions qu'il faut prendre pour atteindre un pareil résultat.

Tout d'abord, l'arsenic doit être rassemblé dans un très petit volume de liquide. J'opère ordinairement avec de tels volumes qu'à la fin de l'opération il n'y ait pas plus de 30 à 60 cc. de liquide dans l'appareil producteur d'hydrogène. C'est par exception que ce volume atteint le double.

Il faut ensuite débarrasser l'appareil de toute trace d'oxygène ; sans cela, une partie ou la totalité de l'arsenic mis en liberté s'oxyde et passe à l'état d'acide arsénieux beaucoup plus difficile et même impossible à apercevoir. On atteint aisément ce but en purgeant l'appareil, une fois monté et garni de zinc, avec un bon courant de gaz carbonique pur (2). Si on voulait purger avec de l'hydrogène produit directement dans l'appareil, on serait conduit, à moins de manœuvres spéciales, faciles à concevoir, à laisser dans celui-ci une quantité notable de liquide acide qui diluerait d'autant la solution arsenicale. On gagne d'ailleurs beaucoup de temps en opérant comme je l'indique ; avec un bon courant d'anhydride carbonique, il suffit de quelques minutes pour obtenir une purge parfaite (3), ce qu'on ne pourrait faire, avec l'ancienne technique, en moins d'une heure, au minimum. Quand l'appareil

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, 1902, t. 27, p. 848.

(2) Comme on peut en trouver dans les bouteilles d'acide carbonique liquide. Le gaz que j'employais contenait 0.08 0/0 d'oxygène.

(3) Au commencement de la purge, on sépare le tube à analyse pour que le gaz passe plus facilement.

est bien purgé d'air, on verse sur le zinc 1 ou 2 gouttes de solution de chlorure de platine diluées dans 10 cc. environ d'acide sulfurique au $1/5^{\circ}$, et l'on attend une dizaine de minutes avant d'introduire le liquide arsenical.

Comme tubes à analyse, il faut prendre des tubes de verre de petit diamètre et très finement étirés. Si l'on recherche, par exemple, des quantités notablement inférieures à $1/100^{\circ}$ de milligr., il est bon de prendre des tubes n'ayant pas plus de 1 mm. de diamètre intérieur.

Après les avoir bien lavés à l'acide sulfurique chaud ou à l'eau régale, puis à l'eau, à l'alcool et à l'éther, on les dessèche complètement. On les coupe d'une longueur telle que l'extrémité soit à 10 ou 15 cm. de l'endroit où se formera l'anneau ; enfin, on étire cette extrémité très finement sur plusieurs centimètres, pour éviter la diffusion de l'air dans leur intérieur pendant l'opération. Faute de ce soin, des enduits très faibles d'arsenic deviennent invisibles en s'oxydant au fur et à mesure de leur production (1).

Il n'est pas nécessaire de chauffer le tube à analyse à une température plus élevée que le rouge naissant, ni même, semble-t-il, sur une grande longueur. Cependant, dans presque toutes mes expériences, j'employais une petite rampe de 20 cm. de longueur, très commode, de préférence au bec Bunzen à flamme plate qui me servait antérieurement.

Il est utile de dessécher le courant gazeux, au sortir du flacon, en le faisant passer à travers une colonne d'ouate préalablement chauffée à $+110-120^{\circ}$. La cellulose ainsi déshydratée retient énergiquement la vapeur d'eau sans agir sur la composition du gaz.

Enfin, pour éviter l'étalement de l'enduit arsenical sur une trop grande surface du tube à analyse, ce qui arrive aisément avec les tubes capillaires à parois épaisses, il est bon de favoriser la condensation immédiate des vapeurs arsenicales en entourant le tube, en un point convenablement choisi, d'un petit réfrigérant.

Celui-ci se compose tout simplement d'une bande de papier à filtrer, de 4 à 5 mm. de largeur ; cette bande fait plusieurs fois le tour du tube et reçoit de l'eau, goutte à goutte, d'un petit réservoir placé au-dessus. L'excès d'eau s'écoule par l'extrémité libre

(1) Cette oxydation s'opère même assez vite à froid dans les tubes où on conserve les anneaux, si on n'a pas pris la précaution de sceller les tubes pleins d'hydrogène sec. A la place du dépôt noir, bien visible du métalloïde, on n'a plus alors qu'une trace blanchâtre d'acide arsénieux quelquefois imperceptible, même sur un fond noir.

de la bande qui pend sur une longueur de 1 à 2 cm. L'enduit d'arsenic, rassemblé ainsi sur un très petit espace, ne risque plus d'échapper à l'observation. Avec des quantités de métalloïde supérieures au $1/100^{\circ}$ de milligr. et des tubes à paroi mince, l'usage du petit réfrigérant n'est plus nécessaire.

En adjoignant toutes les précautions qui viennent d'être énumérées à celles décrites antérieurement par M. Arm. Gautier (1), on peut obtenir, avec $1/1000^{\circ}$ de milligr. d'arsenic, un anneau noir, nettement visible, de plusieurs millimètres de longueur.

On comprend qu'avec un procédé de recherche aussi délicat, il soit très difficile de trouver des réactifs exempts d'arsenic. Cela est vrai surtout pour l'acide nitrique. Le plus pur que j'ai pu me procurer dans le commerce, et qui avait été préparé spécialement contenait encore près de $1/300^{\circ}$ de milligr. de métalloïde par kilogr. Il fut impossible de le débarrasser plus complètement par une série de distillations simples dans une cornue de verre.

C'est seulement par 3 distillations, en présence chaque fois de $1/10^{\circ}$ de son poids d'acide sulfurique pur, qu'on peut abaisser cette teneur à moins de $1/600.000.000^{\circ}$, c'est-à-dire au point de ne plus trouver $1/1000^{\circ}$ de milligr. d'arsenic dans 600 gr. d'acide (2).

Au cours du travail cité plus haut, j'ai dû m'occuper aussi de la destruction des matières organiques. La méthode qui m'a donné les meilleurs résultats est celle de M. Arm. Gautier (3). Les modifications qu'on a récemment proposé de faire subir à cette méthode et qui mettent en jeu une grande quantité d'acide sont mauvaises pour l'étude de l'arsenic normal de l'organisme. Comme j'ai pu m'en convaincre, en effet, par des expériences directes, comme on l'a vu d'ailleurs, à propos de la purification des réactifs, il y a toujours des traces d'arsenic entraînées par les vapeurs acides : de sorte que les modifications proposées, qui conduisent à des solutions complètes de la matière organique, et qui paraissent très bonnes lorsqu'on recherche des quantités appréciables d'arsenic, ne valent plus rien pour des proportions infinitésimales du métalloïde.

En attaquant, par exemple, 50 gr. de foie de veau additionnés

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, 1876, t. 8, p. 384.

(2) L'examen de l'acide se fait en évaporant dans une capsule de porcelaine contrôlée 300 gr. de réactif, versés par portions. avec 20 gr. d'acide sulfurique pur. L'évaporation est poursuivie jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une quinzaine de grammes d'acide sulfurique; on dilue de 4 parties d'eau et, après refroidissement, on introduit dans l'appareil de Marsh.

(3) *Comptes rendus*, 1899, t. 129, p. 936-938.

de $1/100^{\circ}$ de milligr. d'arsenic, par 10 gr. d'acide sulfurique et 45 d'acide nitrique, dans une première expérience; par 50 gr. d'acide sulfurique et 200 d'acide nitrique, dans une seconde, on a obtenu un anneau représentant à très peu près la quantité d'arsenic introduite dans le premier cas, tandis qu'il n'y avait rien, ou tout au plus une trace douteuse dans le second.

Au lieu d'acide nitrique seul, pour conduire l'attaque, j'ai trouvé préférable d'employer un mélange de 10 parties d'acide nitrique avec 1 d'acide sulfurique. Ce mélange pénètre mieux la masse charbonneuse et, n'étant pas aussi volatil que l'acide nitrique, il permet, vers la fin de l'attaque, de laver plus facilement les parois chaudes de la capsuie. A part cette légère variante, on opère exactement d'après les indications de M. Arm. Gautier; il y a un peu plus d'acide sulfurique dans le liquide d'extraction, mais cela ne présente aucun inconvénient.

Pour déceler des traces d'arsenic aussi minimes que celles indiquées plus haut, il ne faut introduire dans l'appareil de Marsh que des produits bien attaqués, exempts de matières organiques (1). Lorsque le précipité, obtenu par l'action du gaz sulfhydrique, donne avec l'ammoniaque une solution brune, chargée de quantités notables de matières organiques, on attaque le résidu laissé par l'évaporation de la solution ammoniacale exactement de la même manière que la matière primitive.

Si la solution aqueuse, séparée par filtration d'un peu de produits humiques, est maintenant incolore ou presque incolore, on l'évapore à sec et le résidu, dissous dans l'acide sulfurique au $1/5^{\circ}$, est versé dans le flacon producteur d'hydrogène. Si, au contraire, la solution aqueuse est fortement colorée en jaune, comme cela arrive quelquefois quand on n'est pas très exercé dans l'emploi de la méthode de destruction, il faut précipiter à nouveau l'arsenic par l'hydrogène sulfuré.

**N° 144. — Les alliages de cadmium et de magnésium;
par M. O. BOUDOUARD.**

Dans de précédents mémoires (2), j'ai étudié les alliages d'aluminium et de magnésium au point de vue de leur fusibilité et décrit les combinaisons définies formées par ces deux métaux. J'ai

(1) On a déjà indiqué cette précaution, mais je crois utile de la rappeler ici à cause de son importance.

(2) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 27, p. 5 et 45.

poursuivi ces recherches relatives aux alliages du magnésium par l'étude de ceux qu'il forme avec le cadmium (1).

Fusibilité. — Etant donné le point de fusion peu élevé du cadmium, j'ai pu employer, pour étudier la fusibilité des alliages de cadmium et de magnésium, un procédé semblable à celui que j'ai décrit à propos des alliages d'aluminium et de magnésium. Voici les résultats obtenus :

Cd % (en poids).	Mg % (en poids).	Températures.
100	»	320°
90	10	410
85	15	500
80	20	440
75	25	400
70	30	480
60	40	525
55	45	565
50	50	560
40	60	575
30	70	590
20	80	635
10	90	650
»	100	635

Si l'on construit la courbe en portant en abscisses les proportions en poids de magnésium et en ordonnées les températures, on remarque que cette courbe présente trois maxima (500, 565 et 650°) et deux minima (400 et 560°). Le dernier maximum montre que la combinaison correspondante est moins fusible que chacun des deux constituants. Des faits semblables ont déjà été signalés par MM. Roberts-Austen (or-aluminium), H. Gautier (antimoine-aluminium) et Lebeau (antimoine-lithium).

Les trois points maxima mettent en évidence l'existence de trois combinaisons définies : CdMg , CdMg^4 et CdMg^{30} .

Les alliages de cadmium et de magnésium sont d'une couleur blanche plus ou moins brillante ; ils se liment facilement et sont assez mous : lorsqu'on essaie de préparer des surfaces pour

(1) Parkinson, dans son travail sur les alliages du magnésium, indique qu'en fondant dans un courant d'hydrogène du cadmium avec 10 0/0 de magnésium, il a obtenu un métal blanc d'argent, brillant, aussi dur et aussi cassant que le magnésium, grossièrement cristallin. Ce métal se ternit rapidement ; au bout de 3 mois, quoique conservé dans un tube fermé, il se brise en petits morceaux [*Chem. Soc.* (2), t. 5, p. 117].

l'examen microscopique, il est difficile d'obtenir une surface parfaitement polie. Au point de vue de la malléabilité, les alliages de cadmium et de magnésium se cassent lorsqu'ils sont soumis à l'action d'un martelage répété; les alliages contenant parties égales de cadmium et de magnésium sont ceux qui se comportent le mieux. Nous ferons remarquer que cette propriété est inverse de celle que nous avons signalée à propos des alliages d'aluminium et que nous avons remarquée avec ceux de cuivre dont je poursuis actuellement l'étude; dans ces derniers surtout, la fragilité des métaux obtenus est très grande.

Les alliages de cadmium et de magnésium, conservés dans des flacons fermés, ne s'altèrent pas sensiblement à l'air. Il n'en est pas de même en présence de l'eau: les culots contenant 90 Cd-10 Mg, 50 Cd-50 Mg, 10 Cd-90 Mg, s'attaquent pendant le polissage sur drap humide imprégné d'oxyde de fer.

Métallographie microscopique. — La préparation des surfaces polies des divers alliages examinés présente des difficultés dues à leur faible dureté: il est difficile, pour ne pas dire impossible, d'arriver à un polissage parfait. Quelquefois, au défaut de dureté, s'ajoute la facilité avec laquelle les alliages sont attaqués par l'eau.

Les procédés d'attaque ont extrêmement varié. D'une manière générale, les acides minéraux, même très étendus (jusqu'à 1 0/00) agissent très énergiquement pendant des temps très courts, et à l'attaque proprement dite, s'ajoute une oxydation superficielle qui rend difficile la reproduction photographique. Cependant, en polissant partiellement les surfaces polies ainsi attaquées, on obtient des résultats satisfaisants. Le chlorhydrate d'ammoniaque m'avait donné de bonnes préparations avec les alliages de magnésium et d'aluminium: il n'en a pas été de même avec ceux de cadmium et de magnésium. L'attaque par le courant électrique a été employée avec succès.

En faisant varier les proportions de magnésium de 0 à 100, j'ai préparé une série de 9 échantillons qui ont été examinés au microscope Le Chatelier.

L'acide nitrique à 5 0/0 décèle l'existence, dans l'échantillon 90 Cd-10 Mg, de magnifiques dendrites ayant quelques mm. de longueur; ils sont visibles même à l'œil (combinaison CdMg): pour obtenir une photographie, il convient de polir partiellement l'échantillon ainsi attaqué. Par simple polissage en bas-relief, sur un drap humide, le culot 50 Cd-50 Mg laisse apparaître une cristallisation très nette (combinaison CdMg⁴). Enfin, si après avoir poli l'échantillon 10 Cd-90 Mg, on le lave à l'eau, on obtient des

contours polygonaux très irréguliers, qui deviennent plus nets par une attaque dans le chlorure de sodium à 10 0/0 sous l'action du courant électrique (combinaison CdMg^{30}).

Combinaisons définies. — Il m'a été difficile d'isoler les combinaisons définies de cadmium et de magnésium. Les acides minéraux, employés à des concentrations variant de 20 0/0 à 1 0/00, l'acide acétique à 10 0/0, le chlorhydrate d'ammoniaque à 10 0/0 ne m'ont donné aucun résultat satisfaisant pour les combinaisons CdMg et CdMg^4 .

1° CdMg . — La composition centésimale de cet alliage correspond à 82,1 de cadmium et 17,9 de magnésium.

Si l'on attaque le culot métallique 25 Mg-75 Cd, par le chlorhydrate d'ammoniaque à 1 0/0 à froid, en même temps qu'il se produit un dégagement gazeux, il se sépare une poudre cristalline, d'un gris métallique, que l'on recueille et qui donne à l'analyse : Cd, 81,2 et 83,3 ; Mg, 18,7 et 17,0.

2° CdMg^4 . — La composition centésimale de cet alliage correspond à 53,5 de cadmium et 46,5 de magnésium.

Le meilleur procédé permettant d'isoler la combinaison CdMg consiste à traiter le culot métallique 50 Cd-50 Mg par le chlorhydrate d'ammoniaque à 1 0/0. L'attaque peut se faire à froid ou à chaud : on obtient une poudre cristalline. L'analyse donne les résultats suivants : Cd, 54,8, 51,0, 53,5 et 52,65 ; Mg, 45,3, 48,8, 46,4 et 47,25.

3° CdMg^{30} . — La composition centésimale théorique de cet alliage correspond à 13,2 de cadmium et 86,8 de magnésium.

Tous les essais tentés pour isoler la combinaison CdMg^{30} sont restés infructueux ; les résultats donnés par l'analyse ont varié suivant le mode d'attaque.

1°	Attaque du culot 90 Mg-10 Cd par AmCl	1 0/0.....	37.8	62.1
2°	—	—	1 0/0.....	26.4 73.1
3°	—	—	10 0/0.....	98.0 2.0
4°	—	70 Mg-30 Cd par HCl	5 0/0.....	64.7 35.3
5°	—	—	5 0/0.....	59.6 40.3

L'apparition du point maximum de la courbe de fusibilité peut s'expliquer en admettant l'existence de solutions solides, soit entre le cadmium et le magnésium, soit entre la combinaison définie CdMg^4 et le magnésium. Les analyses 1 et 2 vérifient cette dernière hypothèse : elles correspondent à la combinaison CdMg^4 dans un excès de magnésium ; quant aux analyses 3, 4 et 5, elles indiquent que par suite de l'énergie trop grande des réactifs em-

ployés, une grande quantité de magnésium a passé en dissolution. Enfin, l'étude micrographique du culot 90 Mg-10 Cd avait mis en évidence une série de grains polygonaux irréguliers qui seraient alors constitués, non pas par un individu chimique, mais par une solution solide. Des faits semblables ont été observés avec les alliages de cuivre et d'antimoine ; les résultats obtenus par M. Le Chatelier dans l'étude de la fusibilité et de la dilatation de ces alliages, ceux de M. Stead au point de vue micrographique et ceux de M. Kamensky relatifs à la résistance électrique établissent, en effet, l'existence d'une solution solide dans les alliages de cuivre et d'antimoine (1).

(Travail fait au Collège de France, laboratoire de M. le professeur Le Chatelier.)

N° 145. — Dosage de la chaux libre anhydre et hydratée des agglomérants ; par M. MAYNARD.

En janvier 1897, au cours de diverses expériences, le laboratoire de La Rochelle fut amené à rechercher s'il ne serait pas possible d'arriver à doser la chaux libre anhydre ou hydratée que contient tout produit hydraulique, si bien fabriqué soit-il.

L'eau agissant sur tous les agglomérants, soit pour les dissocier, soit pour les dissoudre, et les acides de toute nature agissant chimiquement sur ces produits, il était impossible, avec ces composés, d'arriver à doser la chaux libre.

On peut cependant doser ce corps avec une approximation suffisante en se fondant sur les considérations suivantes :

Il faut, pour ce dosage, trouver un corps qui ne contienne pas d'eau, qui soit susceptible de dissoudre la chaux libre sans dissoudre et sans dissocier les composés du ciment, et en particulier les aluminates et le silicate tricalcique. Or, la glycérine chimiquement pure donne avec la chaux un glycérate dont la chaleur de formation n'est que de $0^{\text{cal}},50$: $\text{CaO} + \text{glycérine} = \text{glyc. CaO} + 0^{\text{cal}},50$. Donc, en saponifiant le ciment avec de la glycérine, on doit pouvoir dissoudre seulement la chaux vive.

Les premiers essais furent entrepris en décembre 1898 sur différents produits :

1° *Chaux hydraulique marque « Nivet »*, de Marans (Charente-Inférieure). — $0^{\text{gr}},3$ de cette chaux furent prélevés le 8 décembre et mis séparément au contact de 50 cc. de glycérine. Le 11 dé-

(1) LE CHATELIER, Sur les propriétés des alliages (*Contribution à l'étude des alliages*, 1901 p. 392).

cembre, un de ces trois échantillons fut additionné de 50 cc. d'alcool absolu et le tout filtré le 12 décembre; on a obtenu une proportion de chaux libre égale à 35 0/0. Le 19 décembre, un second échantillon a été additionné de 40 cc. d'alcool absolu et le tout a été filtré le 20 décembre; on a obtenu une proportion de chaux libre égale à 34 0/0. Le 25 décembre, le troisième échantillon a été additionné de 20 cc. seulement d'alcool absolu et le tout a été filtré le 26 décembre. On a obtenu une proportion de chaux libre de 28.52 0/0.

2° *Ciment à prise rapide*, de Fumel (Dordogne). — Ciment non tamisé et essayé tel quel :

Le 13 novembre, quatre essais ont été commencés sur 1 gr. de ciment additionné de 50 cc. de glycérine;

Le 17 novembre, addition sur un échantillon de 50 cc. d'alcool absolu et filtration le 18 novembre. Chaux libre 5.33 0/0;

Le 23 novembre, addition de 50 cc. d'alcool absolu, filtration le 24 novembre. Chaux libre 4.43 0/0;

Le 4 décembre, addition de 50 cc. d'alcool absolu, filtration le 5 décembre. Chaux libre 4.93 0/0;

Le 9 décembre, addition de 50 cc. d'alcool absolu, filtration le 10 décembre. Chaux libre 4.83 0/0.

Fine poussière de ciment passé au tamis de soie :

Le 19 novembre, 1 gr. est mis en contact avec 50 cc. de glycérine; le 9 décembre, addition de 50 cc. d'alcool absolu. Chaux libre 4.50 0/0;

Le 30 novembre, un échantillon de 0^{gr},5 de ciment a été mis en contact avec 50 cc. de glycérine; le 7 décembre, il est ajouté 50 cc. d'alcool absolu, filtration le 8 décembre. Chaux libre 5.75 0/0.

3° *Ciment marque Z*, de Boulogne. — L'expérience a été faite en double les 20 et 30 novembre 1898. Le 20 novembre, 1 gr. de ciment a été mis en contact avec 50 cc. de glycérine dans quatre flacons différents.

	Chaux libre.
Après 19 jours de contact, on a obtenu	3.75 0/0
— 23 jours.....	3.29
— 29 jours.....	3.12
— 35 jours.....	3.20

Le 30 novembre, 0^{gr},5 de ciment a été mis en contact avec 50 cc. de glycérine en trois flacons différents.

Après 4 jours de contact, on a obtenu une proportion de chaux

libre égale à 4.18 0/0 ; après 9 jours, 4.00 0/0 ; après 12 jours 4.21 0/0.

L'écart entre ces deux différents résultats peut provenir de ce que les 50 cc. de glycérine épuisent mieux la chaux libre contenue dans 0^{gr},5 de ciment que dans 1 gr.

Ces premières expériences ont été achevées par la détermination de la chaux libre hydratée contenue dans le bloc de ciment maritime Vicat, dont nous avons parlé dans la partie relative à l'action de l'eau de mer sur les agglomérants, qui a été immergé le 31 mai 1859 au pied de la tour Saint-Nicolas.

Les trois essais effectués ont donné :

Après 3 jours de contact, chaux libre 2.62 0/0 ;

Après 10 jours, 2.70 0/0 ; après 14 jours, 2.34 0/0 ; ce qui donne une moyenne de 2.55 0/0.

La composition chimique de ce produit est assez variable, comme on peut le voir, par les analyses que nous reproduisons ci-dessous :

Humidité à 120°	22.30	}	23.40
Eau évaporée de 120 à 180°.....	4.40		
Silice soluble dans les alcalis.....	16.60	}	20.50
Silice insoluble dans les alcalis.....	5.10		
Alumine.....	3.44		8.05
Peroxyde de fer.....	2.55		2.75
Chaux.....	32.64		31.00
Magnésie	3.69		3.04
Acide carbonique.....	7.44		9.50
Acide sulfurique.....	1.19		1.08
Chlorure de sodium.....	0.65		0.60
	100.00		100.00

ce qui représente un indice de 0.85 environ.

A la suite de ces premiers essais, qui permirent de constater que la glycérine était sans action sur les composés du ciment et qu'il était préférable, afin d'éviter l'agglutination du ciment, de l'additionner de silice, et, pour donner plus de fluidité à la glycérine de maintenir cette dernière à 40° environ, on exécuta une seconde série d'expériences sur un ciment Portland gâché et immergé dans l'eau douce et dans l'eau de mer, et analysé après diverses périodes d'immersion.

On employa un ciment du Boulonnais marque « Couronne ».

Pour les dosages de chaux libre du ciment gâché et immergé, on a confectionné des cubes de 0^m,06 de côté en ciment pur dont

une série a été gâchée à l'eau douce et immergée en eau douce, alors que la seconde a été gâchée à l'eau de mer et immergée en eau de mer.

Ces cubes sont restés immobiles sous l'eau pendant toute la durée des essais, et l'eau des bacs était renouvelée toutes les semaines. Aux dates fixées, les cubes étaient retirés, desséchés à 120°, puis brisés, et on prélevait à l'intérieur et au centre des blocs les échantillons nécessaires aux dosages de chaux libre ; la carbonatation n'entrait donc pas en jeu.

	CIMENT en poudre.	CIMENT GACHÉ AVEC 23 0/0 D'EAU DOUCE et immergé dans la même eau pendant				
		24 heures.	30 jours.	3 mois.	6 mois.	1 an.
Silice.....	14.20 %	20.10 %	20.60 %	20.20 %	19.70 %	19.50 %
Alumine.....	15.90	9.19	8.00	6.08	7.59	11.25
Oxyde de fer.....	2.50	2.01	2.50	2.72	2.01	2.55
Chaux.....	65.15	61.90	62.89	62.48	55.74	51.70
Magnésie.....	0.14	0.10	0.12	traces	0.08	0.09
Acide sulfurique.....	0.75	0.80	0.45	0.68	0.82	1.24
Chlorure de sodium..	»	0.20	0.13	0.89	0.17	0.23
Perte de 120° au rouge.	0.30	5.50	4.90	6.60	12.50	13.30
Acide carbonique et non dosés.....	1.06	0.20	0.41	0.35	0.55	0.15
Chaux libre sur le ci- ment desséché à 120°	6.02	7.415	10.60	14.03	14.355	11.70

	CIMENT en poudre.	CIMENT GACHÉ AVEC 23 0/0 D'EAU DE MER et immergé dans la même eau pendant				
		24 heures.	30 jours.	3 mois.	6 mois.	1 an.
Silice.....	14.20 %	20.50 %	20.60 %	20.00 %	19.60 %	19.00 %
Alumine.....	15.90	8.95	8.25	7.23	7.13	10.01
Oxyde de fer.....	2.50	2.15	1.93	2.07	2.07	2.70
Chaux.....	65.15	61.60	61.97	60.00	52.92	46.10
Magnésie.....	0.14	0.15	0.13	0.43	0.07	0.56
Acide sulfurique.....	0.75	0.89	0.85	0.82	1.05	4.28
Chlorure de sodium..	»	0.26	0.32	1.40	2.82	2.93
Perte de 120° au rouge.	0.30	5.10	5.80	7.60	13.50	13.80
Acide carbonique et non dosés.....	1.06	0.40	0.15	0.45	0.74	0.78
Chaux libre sur le ci- ment desséché à 120°	6.02	8.51	12.525	12.87	12.275	10.20

Au début des opérations de dosage on étendait, une fois la période de contact avec le ciment terminée, la glycérine d'alcool

absolu, qui ne dissout par la chaux, de façon à faciliter la filtration de la solution. On a employé aussi un autre procédé qui consiste à chauffer la glycérine pure à 60° lors de la filtration au moyen d'un appareil à courant continu d'eau chaude; à cette température la tension superficielle de la glycérine est nulle et elle est bien fluide.

Le mode opératoire est alors le suivant :

1° Dans un vase conique d'Erlenmeyer, d'environ 150 cc. de capacité, on pèse exactement environ 0^{gr},5 du liant à essayer.

2° On porte environ 50 cc. de glycérine pure à la température de 60° et on détermine exactement le volume contenu dans le vase gradué qui la renferme.

3° On verse la glycérine sur le ciment pesé et on ferme le vase conique avec un tampon d'ouate, on l'agite pendant quelques minutes, puis on le porte dans une étuve à 40° degrés au plus.

On a soin de noter le volume de glycérine qui est resté dans le vase gradué, afin de connaître exactement le volume de glycérine à 60° qui a été versé sur le ciment.

Soit par exemple 51 cc. le volume de glycérine employé à la température de 60°, et 0^{gr},480 le poids de ciment en contact avec ces 51 cc.

4° On laisse le vase d'Erlenmeyer pendant 5 jours à l'étuve en ayant soin d'en agiter le contenu tous les jours.

5° Le 6^e jour, on filtre la majeure partie de la glycérine en ayant soin d'opérer à la température d'environ 60°.

Nous estimons que ce procédé peut rendre des services pour constater l'action de l'eau douce ou de l'eau de mer sur les agglomérants immergés.

On pourra suivre ainsi les décompositions des mortiers et vérifier leur état de conservation.

On peut remarquer par les résultats obtenus qu'il n'y a pas des proportions de 25, 30 et 44 0/0 de chaux libre dans les ciments Portland, comme l'ont trouvé MM. Hart, Stener, Wernser et Spaujer.

N° 146. — Sur le virage-fixage des épreuves sur papier aux chloro-citrates d'argent; par M. Ad. JOUVE.

La dernière note de MM. Seyewetz et Lumière, du *Bulletin* de mars 1902 m'amène à publier les quelques notes suivantes :

L'introduction, il y a déjà quelques années, des sels de plomb dans les viro-fixeurs, m'avait conduit à chercher un bain de virage dépourvu totalement de sels d'or. La formule d'un tel bain a été

publiée dans le *Bulletin de l'Association des amateurs photographes du T. C. F.* (octobre 1898).

Cette publication n'a été faite que 2 ans après le résultat obtenu, afin de présenter en même temps la garantie du temps, sur les épreuves ainsi traitées. (Une de ces épreuves, déposée en octobre 1898, au siège de l'Association, a gardé encore aujourd'hui toute sa valeur, tandis que diverses épreuves virées aux bains mixtes ordinaires se sont moins bien comportées et sont plus ou moins jaunies.)

Dans le mélange cité, le sel vireur est l'hyposulfite double de soude et de plomb, que l'on doit, comme dans tout fixo-vireur, employer en solution légèrement acide. Pour cela, nous avons pris l'acide borique, qui ne décompose pas les hyposulfites, si bien qu'une des causes de sulfuration est éliminée. D'ailleurs la présence des sels de plomb dans ces bains facilite leur conservation, puisque toute trace de soufre est immédiatement convertie en sulfure de plomb inactif. Ces bains au plomb se conservent pour ainsi dire indéfiniment.

Si nous répétons que les épreuves ainsi virées présentent de grandes garanties d'inaltérabilité, et que les tons que l'on peut obtenir sont identiques, sinon supérieurs à ceux obtenus avec les bains similaires contenant de l'or, cela nous dispensera, du moins pour l'instant, de toute théorie.

Nous nous proposons de reprendre ces expériences, car déjà, la présence du plomb dans la composition de l'image obtenu est indubitable, de nombreux essais qualitatifs nous l'ont démontré.

N° 147. — Sur une combinaison de l'acide acétique avec l'acide nitrique ; par MM. Amé PICTET et P. GENEQUAND.

Lorsqu'on ajoute à de l'acide nitrique de densité 1,4 un volume à peu près égal d'anhydride acétique, il se produit une vive réaction, accompagnée d'un dégagement de chaleur assez considérable pour que le liquide entre en ébullition. Si l'on soumet ensuite le mélange à la distillation fractionnée, on parvient rapidement à isoler une fraction principale, qui passe à 127°,7 sous la pression de 730 mm.

On arrive au même résultat en mélangeant, dans des proportions quelconques, l'acide nitrique fumant de densité 1,52, et l'acide acétique glacial. Ici la réaction est moins vive ; elle provoque cependant un échauffement qui peut s'élever à une vingtaine de degrés. La rectification du produit fournit la même fraction,

bouillant entre 127,5 et 128°. Cette fraction constitue la presque totalité du liquide si le mélange a été effectué dans la proportion d'une molécule d'acide nitrique pour deux d'acide acétique.

L'analyse de cette fraction conduit à la formule $C^4H^9AzO^7$, soit $(2C^2H^4O^2 + HAzO^3$:

(I) 0^{gr},1206 de subst. ont donné 0^{gr},1173 de CO² et 0^{gr},0569 d'H²O. — (II) 0^{gr},1700 de subst. ont donné 0^{gr},1634 de CO² et 0^{gr},0776 d'H²O. — (III) 0^{gr},1879 de subst. ont donné 13^{cc},5 d'Az à 16° sous la pression de 725 mm. — (IV) 0^{gr},1107 de subst. ont donné 7^{cc},9 d'Az à 21°,5 sous la pression de 727^{mm},8 — soit en centièmes : Calculé pour $C^4H^9AzO^7$: C, 26.23 ; H, 4.92 ; Az, 7.65 — trouvé : C, 26.52 ; 26.21 ; H, 5.24 ; 5.07 ; Az, 7.95 ; 7.72.

Notre produit est-il un simple mélange ou une combinaison définie ? Le dégagement de chaleur qui accompagne sa formation, le point d'ébullition fixe qu'il possède, et surtout le fait que ce point d'ébullition est plus élevé que celui de chacun des deux acides constituants, parlent déjà en faveur de la seconde hypothèse. La question ne pouvait être tranchée que par la détermination du poids moléculaire. Nous avons pu établir celui-ci par la méthode cryoscopique en employant comme dissolvant le bromure d'éthylène ou le bromoforme (1). Les résultats obtenus montrent que le poids moléculaire de la substance répond bien à la formule $C^4H^9AzO^7$; nous sommes donc en présence d'un véritable composé :

I.	Bromure d'éthylène.....	38 ^{gr}
	Substance	0 ^{gr} ,2654
	Abaissement.....	0°,45
II.	Bromure d'éthylène ..	38 ^{gr} ,5
	Substance.....	0 ^{gr} ,6394
	Abaissement.....	1°,05
III.	Bromoforme (2).....	38 ^{gr} ,8
	Substance	0 ^{gr} ,6218
	Abaissement.....	1°,15

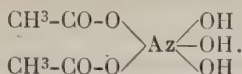
d'où M = : I, 184 ; II, 186 ; III, 192 — calculé pour $C^4H^9AzO^7$: 183.

Le corps $C^4H^9AzO^7$ prend naissance, soit par addition de deux molécules d'acide acétique à une d'acide nitrique $HAzO^3$, soit par

(1) Les autres dissolvants employés en cryoscopie (benzène, phénol, nitrobenzène, etc.) se sont trouvés inutilisables dans le cas particulier, vu qu'ils sont attaqués, même à froid, par notre acide. En nous servant d'acide acétique, nous avons obtenu des chiffres correspondant à un poids moléculaire beaucoup trop élevé, ce qu'il faut attribuer sans doute à une cristallisation simultanée du dissolvant avec la substance (anomalie des solutions solides).

(2) Constante 144. (Voyez ANPOLA et MANUELLI, *Gazetta chimica*, t. 25 (2), 91.

combinaison d'une molécule d'anhydride acétique avec une molécule de l'hydrate H^3AzO^4 contenu dans l'acide de densité 1,4. Sa constitution est donc très probablement exprimée par la formule :



On doit le considérer comme un anhydride mixte de l'acide acétique et de l'acide orthonitrique $\text{Az}(\text{OH})^5$ dont on admet l'existence dans l'acide nitrique dilué.

L'acide diacétylorthonitrique est un liquide incolore, fumant à l'air. Il bout à $127^\circ.7$ (corr.) sous la pression de 730 mm. et à 45° sous celle de 17 mm. Sa densité est de 1,189 à 23° , son indice de réfraction $n_D = 1,38432$ à la même température.

Il est miscible à l'eau en toutes proportions, avec un faible dégagement de chaleur. La titration de cette solution au moyen de la potasse caustique montre qu'il faut exactement 3 mol. d'alcali pour neutraliser 1 mol. d'acide. Il ne faudrait point en conclure cependant que ce dernier est un acide tribasique, existant comme tel dans la solution aqueuse. L'examen cryoscopique prouve, en effet, que l'acide diacétylnitrique subit, par le fait de son mélange avec l'eau, une dissociation complète :

I. Eau.....	24 ^{gr}
Substance.....	0 ^{gr} ,5044
Abaissement.....	0°,85
II. Eau.....	19 ^{gr}
Substance.....	1 ^{gr} ,1194
Abaissement.....	2°,25

où $M =$: I, 53; II, 49 — Calculé pour $2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2 + \text{HAzO}^3 : 61$.

Cette instabilité de l'acide diacétylnitrique en présence d'eau rend fort douteux qu'il soit capable de former des sels particuliers. Nos essais dans ce sens ont, du moins jusqu'ici, donné des résultats absolument négatifs; nous n'avons obtenu que des nitrates, ou des mélanges de nitrates et d'acétates.

L'acide diacétylnitrique est aussi dissocié par la chaleur. S'il distille sans altération, une très faible élévation de température au-dessus de son point d'ébullition suffit pour décomposer sa molécule. C'est ce que nous avons constaté en voulant déterminer sa densité de vapeur d'après la méthode de V. Meyer dans le xylène bouillant. Nous avons obtenu des valeurs conduisant au poids moléculaire 64,8, ce qui montre qu'à la température de 138° la molécule primitive est déjà presque entièrement dissociée.

L'acide diacétylnitrique réagit sur beaucoup de composés organiques, en donnant naissance suivant les cas, soit à des dérivés acétylés ou nitrés, soit à des produits d'oxydation. Nous nous réservons d'étudier ces diverses réactions. Disons seulement, en ce qui concerne son action nitrante sur les composés aromatiques que les dérivés obtenus sont souvent différents de ceux que fournit l'acide nitrique seul. Un fait semblable a souvent été observé dans la nitration en solution acétique ; il s'explique maintenant de lui-même, l'action de l'acide nitrique sur la solution acétique d'un composé quelconque ayant évidemment pour premier effet la formation d'une quantité correspondante d'acide diacétylnitrique.

Nous avons voulu rechercher si d'autres acides organiques sont capables de donner avec l'acide nitrique des composés d'addition semblables à l'acide diacétylnitrique. Nos premières observations ont porté sur les homologues de l'acide acétique et ont fourni les résultats suivants :

L'*acide formique* réagit très vivement à froid avec l'acide nitrique fumant. Il y a dégagement abondant de vapeurs rouges et décomposition complète de la substance. L'acide formique ne semble pas davantage pouvoir donner naissance à un anhydride mixte qu'à un anhydride simple.

L'*acide propionique* se mélange à l'acide nitrique fumant en donnant lieu à un léger échauffement. Le produit fournit par distillation une fraction principale bouillant à 140-141° sous la pression de 731 mm. et à 53-54° sous celle de 17 mm. Cette fraction possède une densité de 1,114 à 16°. Elle a donné à l'analyse les chiffres suivants :

(I) 0^{gr},2320 de subst. ont donné 0^{gr},2956 de CO² et 0^{gr},1371 d'H²O. — (II) 0^{gr},3344 de subst. ont donné 20^{cc},2 d'Az à 20° sous la pression de 733^{mm},5, d'où en centièmes : trouvé, C, 34.75 ; H, 6.57 ; Az, 6.66.

Ces chiffres correspondent à la composition de l'*acide dipropionylorthonitrique* (C²H⁵.COO)²Az(OH)³ pour lequel on calcule : C, 34.12 ; H, 6.16 ; Az, 6.64.

La préparation de ce corps à l'état de pureté par simple fractionnement offre cependant plus de difficultés que celle du dérivé acétique, soit parce que son point d'ébullition est à peu de chose près le même que celui de l'acide propionique, soit parce que, au cours de distillations répétées, même sous pression réduite, il se produit une légère oxydation de l'acide propionique, ce qui n'est pas le cas avec l'acide acétique.

Ces difficultés sont encore plus grandes avec l'*acide butyrique*

ormal. L'anhydride mixte se forme sans aucun doute (à la première distillation la majeure partie du produit passe à 150-155°), mais il se détruit de plus en plus, par dissociation ou par oxydation, à mesure que l'on répète les opérations, même si on les effectue sous une pression très réduite.

Enfin l'acide isovalérianique ne nous a donné que des résultats égatifs. Il n'a pas été possible d'obtenir une fraction à point d'ébullition fixe et chaque distillation laisse un résidu assez considérable formé par des produits d'oxydation.

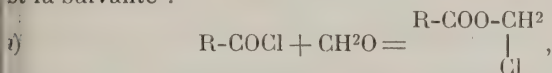
La faculté de donner avec l'acide nitrique un anhydride mixte stable et distillant sans altération semble donc n'appartenir qu'à eux termes de la série homologue, les acides acétique et propionique.

Nous poursuivons l'étude de ces composés.

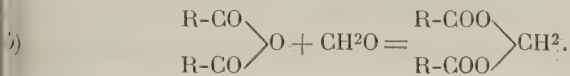
(Genève, laboratoire de chimie pharmaceutique de l'Université.)

° 148. — Action des chlorures d'acides et des anhydrides d'acides de la série grasse, sur le méthanal polymérisé ; par M. Marcel DESCUDÉ.

J'ai montré récemment (1) avec quelle facilité on provoque la combinaison de l'aldéhyde formique avec un chlorure d'acide ou un anhydride, et cela grâce à l'intervention d'une faible quantité de chlorure de zinc. Dans le premier cas, la réaction principale est la suivante :



et dans le second,



Mais il se produit toujours des réactions secondaires qu'il est impossible d'éviter complètement, et sur lesquelles je reviendrai plus loin car elles donnent lieu à la formation de corps nouveaux. Je ne m'occuperai ici que des composés de la série grasse, ayant déjà fait connaître ce qui a trait aux dérivés correspondants de la série aromatique (2).

Chlorure d'acétyle. — M. Louis Henry a montré récemment (3) que le chlorure d'acétyle réagit sur le polyoxyméthylène et s'ajoute

(1) *Comptes rendus*, 24 juin 1901.

(2) *Comptes rendus*, 24 mars 1902.

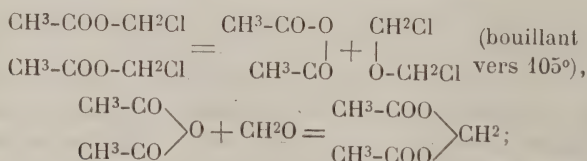
(3) *Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 1900, p. 48.

au méthanal en produisant du chloroacétate de méthylène. Pour effectuer la réaction, il chauffe, en matras scellé, pendant plusieurs heures, au bain d'eau, le mélange des deux corps en quantités équimoléculaires.

A peu près à la même époque, j'ai trouvé qu'en présence du chlorure de zinc, le chlorure d'acétyle acquérait une activité réactionnelle surprenante vis-à-vis d'un certain nombre de composés sur lesquels il est sans action, ou à peu près, si l'on ne fait pas intervenir cet agent. Après avoir étudié l'action sur l'acétone (1), sur les éthers-oxydes (2) et sur les aldéhydes en général (3), j'ai examiné, d'une façon plus approfondie, ce qui se passe dans le cas de l'aldéhyde formique. Dans ce cas, en effet, les réactions sont particulièrement nettes et faciles à suivre, le polyoxyméthylène disparaissant au fur et à mesure qu'il entre en combinaison. J'ai donc été amené à répéter l'expérience de M. L. Henry, que j'ignorais d'ailleurs complètement, avec cette différence toutefois que j'ai opéré en présence de chlorure de zinc, ce qui, comme on va le voir, modifie profondément le caractère de la réaction.

Si à une molécule de polyoxyméthylène on ajoute une molécule de chlorure d'acétyle, puis une pincée de chlorure de zinc fondu et pulvérisé, aussitôt une réaction d'une extrême violence se manifeste, tandis que le polyoxyméthylène disparaît en quelques instants. Il n'y a aucune perte, du moins si l'on a eu soin d'adapter un bon réfrigérant ascendant. On obtient un liquide incolore, limpide et qui ne renferme plus trace de chlorure d'acétyle, si l'on a employé un léger excès de $(\text{CH}_2\text{O})^n$. Il est constitué, en majeure partie par du chloroacétate de méthylène, mais il renferme en outre de l'éther méthylique bichloré et du diacétate de méthylène, ainsi que je l'ai montré dernièrement (4).

Les réactions qui se produisent sont d'abord (a), puis les suivantes :



Ceci explique 1° pourquoi le chloroacétate ainsi obtenu, et qui

(1) *Annales de l'Université de Grenoble*, 1901, 1^{er} sem.

(2) *Comptes rendus*, 6 mai 1901.

(3) *Comptes rendus*, 24 juin 1901.

(4) *Comptes rendus*, 5 mai 1902.

asse entre 110 et 115°, renferme toujours trop de chlore, et pour-
 uoi on ne peut l'obtenir absolument pur qu'au détriment du ren-
 ement qui est considérablement réduit ;

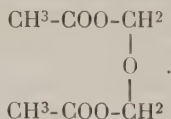
2° Pourquoi on peut faire entrer en combinaison jusqu'à 2 mo-
 écules de CH_2O pour une de $\text{CH}_3\text{-COCl}$, augmentant ainsi de
 lus en plus la proportion de $\text{CH}_2\text{Cl-O-CH}_2\text{Cl}$ et celle de
 $\text{CH}_3\text{-COO})^2\text{CH}_2$.

Il résulte de là que si l'on a en vue la préparation du chloroacé-
 ate, on ne devra mettre qu'un léger excès de $(\text{CH}_2\text{O})^n$. De plus
 u lieu de distiller tout de suite à la pression ordinaire, ce qui
 rovoque une altération assez notable par la petite quantité de
 chlorure de zinc dissous, on distillera d'abord dans le vide. Dans
 es conditions, il suffira de chauffer au bain d'eau, et, à cette tem-
 érature, le chlorure de zinc ne nuit pas. De plus, on élimine ainsi
 acide chlorhydrique dissous et l'excès de $\text{CH}_3\text{-COCl}$, s'il y en
 vait. Le ballon réfrigérant étant entouré d'un mélange de glace
 t de sel, on recueille les 85/100°, en moyenne, du liquide distillé.
 près un contact de 1 ou 2 jours avec du carbonate de potassium
 alciné (afin de supprimer l'acide acétique libre), on peut rectifier
 la pression ordinaire sans qu'on observe de décomposition.

Action des alcools sur le chloroacétate de méthylène.

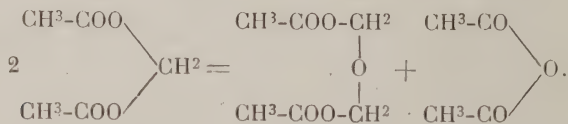
Anhydride acétique. — Si l'on chauffe vers 130°, en présence de
 chlorure de zinc, un mélange, molécule à molécule, d'anhydride
 acétique pur et de polyoxyméthylène, on constate, en quelques
 instants, la disparition complète de ce dernier, ainsi que du chlo-
 ure de zinc. Après distillation dans le vide, on retrouve un poids
 e liquide égal au poids du mélange, à 2 ou 3 0/0 près. Il s'est
 rmé principalement du diacétate de méthylène qui a pris nais-
 sance d'après la réaction (b). Ce liquide est identique au produit
 résultant de l'action de l'iodure de méthylène sur l'acétate de po-
 ssium, ou encore de l'action de l'acétate de potassium sur le
 chloroacétate de méthylène. Il est assez soluble dans l'eau qui ne
 décompose que très lentement. Il bout à 170° et a pour densité
 1,136 $\left(\frac{20}{20}\right)$. Mais ce n'est pas le seul produit qui prenne naissance
 ans la réaction. Si l'on distille dans le vide, au bain-marie bouil-
 ant, jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien, on constate qu'il reste
 ans le ballon distillatoire un résidu important ; et, si l'on poursuit
 distillation en chauffant à 130° environ, au bain d'huile, on voit
 thermomètre s'élever rapidement vers 100° et se fixer à 102°
 pression : 14 mm.), sans s'élever plus haut, bien que la tempé-
 rature du bain d'huile ait été portée, à la fin, au-dessus de 180°.

On recueille ainsi un liquide incolore qui, redistillé à la pression ordinaire, passe presque en entier entre 204° et 207°. L'analyse et la cryoscopie conduisent à la formule brute : $C^6H^{10}O^5$, la formule développée étant vraisemblablement la suivante :



Cette constitution est d'ailleurs confirmée par ce fait qu'il faut exactement 2 molécules de potasse pour saponifier 1 molécule (162 gr.) de ce composé. Cette saponification s'effectue très rapidement, en solution aqueuse, et avec dégagement de chaleur. La distillation donne naissance à de l'aldéhyde formique, le glycol correspondant ($\text{CH}^2\text{OH-O-CH}^2\text{OH}$) se décomposant en H^2O et $2\text{CH}^2\text{O}$.

Ce nouveau composé que l'on peut appeler *diacétate d'oxyde de méthylène*, est assez soluble dans l'eau, à laquelle il ne communique de réaction acide qu'après plusieurs jours. Sa densité est égale à 1,166 $\left(\frac{20}{20}\right)$. La réaction qui lui donne naissance est la suivante :



On constate, en effet, qu'il reste toujours une notable quantité d'anhydride, même en employant un excès de $(\text{CH}^2\text{O})^n$. D'autre part, on ne peut pas combiner directement CH^2O à $(\text{CH}^3\text{-COO})^2\text{CH}^2$: ce dernier dissout bien, à chaud, une certaine quantité de polyoxy-méthylène, mais il l'abandonne par refroidissement ; de sorte que le diacétate d'oxyde de méthylène ne se forme qu'à la faveur de la réaction principale (b), et il s'établit un équilibre entre les trois corps en présence. On en obtient environ 40 gr. à l'état de pureté, lorsqu'on part de 250 gr. d'anhydride.

Tout ce qui précède se reproduit de la même façon avec les autres homologues de la série grasse. Les dérivés chlorés s'obtiennent instantanément, à froid ; pour les autres, il est nécessaire de porter le mélange à une température variant de 130 à 140°. Mais, à mesure que l'on s'élève dans la série, la purification des produits obtenus devient plus aisée, à cause des écarts croissants entre les températures d'ébullition des corps mélangés.

Voici la liste des dérivés que j'ai ainsi préparés :

	Ebullition 745 ^{mm} .	D ₂₀ ²⁰ .
Chloropropionate de méthylène	128-130°	1,140
Dipropionate —	190-192°	1,053
Chlorobutyrate (iso) —	138-140°	1,080
Dibutyrate (iso) —	197-199°	0,998
Chlorobutyrate —	150°	1,094
Dibutyrate —	215-216°	1,017
Chlorovalérate (iso) —	171°	0,996
Divalérate (iso) —	228-230°	0,974

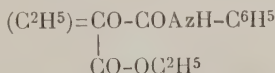
En terminant, je dois signaler une particularité curieuse relative aux différences que présentent entre eux les divers oxyméthylènes que l'on trouve dans le commerce. Avec certains d'entre eux, l'action du chlorure d'acétyle est très incomplète et ils doivent être rejetés lorsqu'on se propose de préparer les produits précédents. D'autres, au contraire, et en particulier celui de la fabrique Merck-in et Lösekann (Hannover), se comportent comme je viens de l'indiquer. Ayant fait une étude comparative sur des échantillons de provenances diverses, j'ai constaté que les produits *convenables* sont ceux qui *disparaissent* rapidement et intégralement dans l'eau *bouillante*. En tous cas, il suffit d'évaporer lentement une solution de formaldéhyde pour obtenir un produit de polymérisation convenant parfaitement pour la préparation du chloroacétate de méthylène; ces différences d'action vont d'ailleurs en s'atténuant rapidement à mesure que l'on s'élève dans la liste des homologues; elle est à peu près insensible avec les anhydrides, et nulle dans la série aromatique.

(Laboratoire de la Faculté des sciences de Grenoble.)

№ 149. — Action de l'isocyanate de phényle sur les éthers de quelques oxyacides (III); par M. E. LAMBLING.

VII. — Isocyanate de phényle et éther diéthylloxalique.

Phényluréthane de l'éther diéthylloxalique



— De l'éther diéthylloxalique, ou plus exactement diéthylglycolique, préparé d'après M. Fittig (1) par l'action de l'iodure d'éthyle

(1) FITTIG, *Liebig's Ann.*, t. 200, p. 21.

sur l'éther oxalique en présence du zinc amalgamé, et rectifié entre 175 et 178°, est chauffé au bain-marie pendant 6 à 7 heures avec une quantité équimoléculaire d'isocyanate de phényle. Après refroidissement, on dissout dans le mélange d'éther et d'éther de pétrole l'huile épaisse qui s'est formée et on abandonne la dissolution à elle-même pendant une huitaine de jours. Le liquide se trouble et les parois du ballon se tapissent de fins cristaux de diphenylurée. On filtre ensuite, on chasse le véhicule et on abandonne à la cristallisation, sous la cloche à acide sulfurique. Après quelques jours, le tout est pris en une masse de fines aiguilles qui apparaissent au microscope sous la forme de prismes volumineux. On fait recristalliser plusieurs fois le produit dans le mélange d'éther et d'éther de pétrole, ou encore dans l'alcool à 65 p. 100.

Analyse. — Trouvé : C, 64.30; H, 7.72; Az, 5.04 et 5.02 — calculé pour $C^{15}H^{21}AzO^4$: C, 64.51; H, 7.52; Az, 5.02.

Ce corps cristallise de l'alcool aqueux, en fines aiguilles fusibles à 68°. Il est soluble dans l'alcool fort, dans l'éther, le chloroforme, le benzène.

Lorsqu'on fait bouillir ce corps pendant une heure avec la quantité de soude normale théoriquement nécessaire à la saponification, et qu'on laisse refroidir ensuite, on constate que le liquide cristallise abondamment. En épuisant le tout par l'éther, on obtient par évaporation du véhicule, et pour 4 gr. de phényluréthane employé, 2^{gr},80 d'une substance déjà assez pure, et qui, recristallisée à deux reprises dans l'alcool à 45 p. 100, se présente en tablettes losangiques enchevêtrées fusibles à 91°. Ce corps est la *diéthylloxalanilide*.

Analyse. — Trouvé : C, 69.37; H, 8.15; Az, 6.65 et 6.52 — calculé pour $C^{12}H^{17}AzO^2$: C, 69.56; H, 8.21; Az, 6.76.

Comme la quantité de diéthylloxalanilide que peuvent donner 2 gr. d'éther est de 2^{gr},96, et qu'on en a recueilli 2^{gr},80, on conclut que la transformation en anilide a été complète et on renonce à l'étude des eaux-mères alcalines restantes.

Dans une autre opération de saponification portant sur 10 gr., mais sur la durée de chauffage de laquelle il n'a pas été pris malheureusement d'indications précises, on a laissé refroidir, puis on a filtré le liquide, et acidifiant ensuite par l'acide chlorhydrique on a épuisé par l'éther, dans l'espoir d'isoler la phényluréthane de l'acide diéthylloxalique. L'éther évaporé a fourni 3^{gr},20 d'un acide non azoté, fusible après purification à 77-78° et donnant à l'analyse les résultats que voici :

Analyse. — Trouvé : C, 54.82; H, 9.20 — calculé pour $C^6H^{12}O^3$:

C, 54.54; H, 9.09. — Matière, 0^{gr}.1988; soude normale au 10° neutralisée, 14^{cc}.9; calculé pour C⁶H¹¹O³Na, 15^{cc}.06.

Ce corps est donc simplement l'acide diéthylloxalique lui-même. Il est probable que dans cette opération l'ébullition, prolongée plus longtemps, avait dédoublé l'anilide en ses constituants, acide et aniline.

Un essai de saponification en milieu alcoolique à la température ordinaire au moyen de l'alcoolate de sodium, avec addition de la quantité d'eau exactement calculée, n'a pas donné de meilleurs résultats. Il s'est précipité promptement du carbonate de sodium en quantité correspondant à 70 p. 100 du sodium mis en œuvre, et le liquide alcoolique filtré n'a fourni, à côté d'un peu de la phényluréthane de l'éther non atteinte, que la diéthylloxalanilide.

La transformation directe de la phényluréthane de l'éther en lactame par soustraction d'alcool au sein de l'eau bouillante a échoué également. On sait, en effet, que l'éther diéthylloxalique résiste très bien à l'eau bouillante, puisqu'on le distille aisément à la vapeur d'eau. Sa phényluréthane, sans doute, partage cette stabilité.

VIII. — Isocyanate de phényle et éther benzilique.

Phényluréthane de l'éther benzilique
$$\begin{array}{c} (\text{C}^6\text{H}^5)^2=\text{CO}.\text{COAzH}.\text{C}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{CO}.\text{OC}^2\text{H}^5 \end{array}$$

— On chauffe au bain-marie bouillant pendant 4 heures, 20 gr. d'éther benzilique avec 5 gr. d'isocyanate de phényle, soit une molécule d'éther avec un peu moins d'une molécule de carbanile. Sitôt qu'on laisse refroidir, le liquide homogène obtenu se prend en une masse cristalline, ne présentant plus qu'une faible odeur d'isocyanate. Par deux cristallisations dans l'alcool à 20 p. 100 bouillant, on obtient un produit tout à fait blanc, fondant à 151° et donnant à l'analyse les résultats suivants :

Analyse. — Trouvé : C, 73.83; H, 5.78; Az, 3.73 — calculé pour C²³H²¹AzO⁴ : C, 73.60; H, 5.60; Az, 3.73.

Ce corps est cristallisé en fines aiguilles, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène.

MM. Klinger et Standke (1) ayant signalé la remarquable résistance du benzilate d'éthyle à la saponification, on a traité d'emblée 10 gr. de la phényluréthane de cet éther, par 80 cc. de soude normale, soit donc environ deux molécules de soude pour une molé-

(1) KLINGER et STANDKE, *D. ch. G.*, t. 22, p. 1211.

cule de l'éther. Après une demi-heure d'ébullition, on laisse refroidir et on recueille sur filtre les cristaux qui se sont déposés et que l'on lave plusieurs fois à l'eau bouillante. Ces cristaux pèsent 4^{gr},20. Comme ils laissent encore à la calcination un très léger résidu alcalin, on les fait recristalliser dans de l'alcool à 30 p. 100 environ. Ce sont des cristaux en prismes microscopiques, fondant à 174-175°. Ils donnent à l'analyse les résultats que voici et représentent la *benzilanilide*.

Analyse. — Trouvé : C, 79.29; H, 5.68; Az, 4.50 et 4.52 — calculé pour $C^{20}H^{17}AzO^2$: C, 79.21; H, 5.61; Az, 4.62.

Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble aussi dans le benzène et le chloroforme, surtout à chaud.

Le liquide alcalin restant a été acidifié par l'acide chlorhydrique et épuisé par l'éther, mais je n'ai pas réussi jusqu'à présent à en isoler un produit défini.

IX. — *Isocyanate de phényle et salicylate de méthyle.*

Phényluréthane du salicylate de méthyle $C^6H^4 \begin{cases} O.COAzH.C^6H^5 \\ CO.OCH^3 \end{cases}$.

-- On chauffe au bain d'huile pendant une heure à 180° un mélange de salicylate de méthyle et d'isocyanate de phényle en quantités équimoléculaires. Par refroidissement on obtient une masse de cristaux en aiguilles microscopiques. On lave cette masse à froid par un mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole, puis on épuise à chaud par un mélange de trois parties d'éther et d'une partie d'éther de pétrole. On obtient ainsi par refroidissement un corps blanc, cristallisé en aiguilles microscopiques, fusible à 96° et donnant à l'analyse les résultats suivants :

Analyse. — Trouvé : C, 66.31; H, 5.02; Az, 5.28 — calculé pour $C^{15}H^{13}AzO^4$: C, 66.42; H, 4.80; Az, 5.17.

Ce composé a été saponifié à l'ébullition par la quantité théorique de soude normale. Presque toute la masse se dissout, puis on voit apparaître de petits cristaux qui augmentent peu à peu. Au bout d'une demi-heure on laisse refroidir et on épuise le liquide alcalin par de l'éther qui éclaircit entièrement le liquide et qui abandonne par évaporation une certaine quantité de diphénylurée.

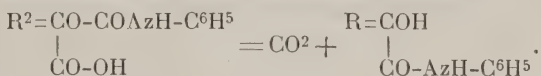
On acidifie ensuite par la quantité calculée d'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther qui abandonne par évaporation un corps cristallisé en aiguilles, que l'on purifie par recristallisation dans l'alcool aqueux. Il est alors en fines aiguilles flexueuses, fusibles

à 135° et présentant la composition et les caractères de la *salicyl-anilide*.

Analyse. — Trouvé : C, 73.76; H, 5.50; Az, 6.69 — calculé pour $C^{13}H^{11}AzO^2$: C, 73.23; H, 5.16; Az, 6.57.

Aucune autre substance définie n'a pu être retrouvée à côté de cette anilide.

On voit donc que les phényluréthanes des éthers diéthylloxalique, benzilique et salicylique ne fournissent pas par saponification les phényluréthanes des acides correspondants, mais d'emblée les anilides correspondants, conformément à l'équation :



(Faculté de médecine de Lille, laboratoire de chimie organique et physiologique.)

N° 150. — Sur une méthode de synthèse d'hydrocarbures polycycliques; par M. DELACRE.

J'ai mentionné, il y a quelques années (*C. R.*, t. 120, p. 155), une nouvelle synthèse de l'anthracène par l'action du trichloracétate de benzyle sur le benzène sous l'influence du chlorure d'aluminium.

J'avais exécuté à la même époque divers essais sur le trichloracétate d'éthyle, mais je n'étais pas parvenu à identifier le produit de la réaction, ni à donner de celle-ci une interprétation quelconque.

C'est qu'elle présente un certain caractère de nouveauté, attendu qu'elle constitue, je crois, le premier exemple de deux condensations simultanées dans les réactions Friedel-Crafts : 1° condensation du benzène avec lui-même; 2° condensation du benzène condensé avec le trichloracétate.

Préparation de l'acide fluorène-carbonique. — On abandonne à la température ordinaire pendant 12 heures un mélange de 1 p. trichloracétate d'éthyle, 10 p. benzène, 3 p. chlorure d'aluminium; puis on chauffe au bain-marie tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Pour 80 gr. d'éther mis en œuvre, il se dégage environ 60 gr. d'acide. On précipite par l'eau comme à l'ordinaire, puis on concentre fortement la solution benzénique. Le rendement varie naturellement avec cette concentration; l'addition de ligroïne à la solution filtrée provoque un nouveau dépôt d'acide fluorène-carbonique. Les solutions mères servent à la préparation du fluorène.

Lors de la décomposition par l'eau du mélange aluminique il arrive souvent qu'il se produit un précipité difficilement soluble dans le benzène; c'est de l'acide fluorène-carbonique et on le recueille facilement par extraction au moyen de l'éther [voir ci-dessous analyse (I) d'un produit semblable recristallisé dans C^6H^6 et lavé par ce dissolvant jusqu'à décoloration presque complète].

Le produit principal de la réaction, lavé quatre fois par le benzène bouillant est ensuite cristallisé par refroidissement dans ce même véhicule (analyses II); soumis à trois nouvelles cristallisations dans le même dissolvant (analyses III) il a donné :

SÉRIE A.

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour C ¹³ H ₉ -CO ² H.	
Subst.....	0,1688	0,1198	0,1558	0,1621	0,1488	»
Eau.....	0,0802	0,0555	0,0727	0,0740	0,0673	»
CO ²	0,4907	0,3474	0,4524	0,4717	0,4299	»
	0,0043	0,0038	0,0034	0,0028	0,0028	»
C 0/0.....	79.97	79.95	79.79	79.83	79.31	80.00
H 0/0.....	5.28	5.15	5.19	5.13	5.02	4.76

L'acide fluorène-carbonique se dissout difficilement dans les alcalis, au moins le phénomène n'est-il pas aussi net que d'ordinaire; aussi j'avais supposé primitivement avoir affaire à un éther. Voici les traitements que je lui ai fait subir en vue de déterminer sa nature et de le purifier. Le produit est délayé dans l'alcool; on y ajoute peu à peu de la potasse en pastilles (40 à 45 0/0 de l'acide brut) jusqu'à ce que le mélange soit alcalin; on ajoute deux volumes d'eau, puis on extrait trois fois par l'éther, on sature de CO², on chauffe pour chasser l'éther, on filtre et on acidifie lentement la solution claire. Une première opération a donné un échantillon cristallisé une fois (an. I) ou deux fois (II) dans l'alcool; une seconde opération a donné le produit des analyses suivantes après une (III) ou deux (IV) cristallisations dans le benzène.

SÉRIE B.

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $C^{12}H^9 \cdot CO^2H$.
Substance.....	0,1712	0,1659	0,4807	0,3897	»
Eau.....	0,0829	0,0756	0,2170	0,1811	»
CO ²	0,4908	0,4781	1,3980	1,1312	»
	»	»	0,0115	0,0095	»
	0,0080	0,0044	0,0019	0,0010	»
C 0/0.....	79.46	79.32	80.05	79.90	80.00
H 0/0.....	5.38	5.06	5.02	5.16	4.76

On voit que ce traitement à l'alcali n'a pas modifié la composition centésimale du produit. La même remarque s'applique aux propriétés (aspect, point de fusion, action de la chaleur).

Propriétés de l'acide fluorène-carbonique. — Le composé que j'ai isolé est peu soluble dans les dissolvants ordinaires et il ne paraît pas y avoir une grande différence dans leur solubilité à chaud et à froid. Dans le benzène, on obtient des aiguilles très fines formant un feutre blanc jaunâtre; dans l'alcool et l'acide acétique il se forme des lamelles. Les solutions sont généralement fluorescentes.

Ce corps fond vers $210-220^{\circ}$, mais ce point varie avec le mode opératoire : un même échantillon chauffé lentement fond vers $209-210^{\circ}$, tandis que plongé dans le bain déjà chauffé vers 180° , il n'entre en fusion que vers $216-217^{\circ}$.

Cet acide se sublime en petite quantité vers 120° ; la sublimation est abondante vers 200° , mais le produit ne paraît pas subir de décomposition à cette température. Au contraire, vers $280-290^{\circ}$, se fait un dégagement tumultueux de gaz, tandis qu'il se forme du fluorène.

Préparation du fluorène. — Le fluorène est obtenu avec une netteté très grande par l'action de la chaleur sur l'acide. Les analyses I série C ont été faites avec un produit obtenu par distillation de l'acide retiré de l'action du trichloracétate de propyle, l'hydrocarbure avait été cristallisé deux fois dans l'alcool. L'analyse II a été exécutée avec un carbure obtenu par distillation de l'acide soumis à un traitement alcalin comme cela a été indiqué plus haut. III avec un produit, fus. à 102° , retiré par distillation directe du produit global obtenu par l'éther méthylique.

SÉRIE C.

	I.	I.	II.	III.	III.	Calculé pour $C^{12}H^{10}$.
Substance..	0,4911	0,4764	0,4572	0,4327	0,4183	»
Eau	0,2720	0,2639	0,0909	0,0761	0,0682	»
CO ²	1,6785	1,6301	0,5275	0,4514	0,4017	»
	»	0,0083	»	»	»	»
	0,0082	0,0027	0,0102	0,0036	0,0045	»
C 0/0.....	93.67	93.95	93.28	93.41	93.67	93.97
H 0/0.....	6.15	6.13	6.42	6.37	6.40	6.03

Les déterminations cryoscopiques ont été faites : I avec du fluorène provenant de l'action du trichloracétate d'éthyle, II avec le

même carbure provenant de l'action du trichloracétate de méthyle.

I	Benzène, 16 ^{gr} , 032;		Congélation, 3°, 50	
	Substance	Congélation.	M trouvé.	M calculé.
	0,1844	3° 139	157	166
	0,2933	2° 934	161	»
	0,4204	2° 686	161	»
II	Benzène, 17 ^{gr} , 2040;		Congélation, 3°, 927	
	Substance.	Congélation.	M trouvé.	M calculé.
	0,2827	3° 412	159	166
	0,4168	3° 175	161	»
	0,5170	2° 940	161	»
	0,6792	2° 706	161	»

Le fluorène, obtenu comme il est dit plus haut, cristallise de l'alcool en paillettes nacrées d'une éclatante blancheur. Il est absolument inaltérable à la lumière, tandis que le fluorène pur du commerce devient brun à son contact.

Son point de fusion est 115°, et non 112-113° comme cela est indiqué pour le fluorène du goudron.

Soumis à l'oxydation dans les conditions prescrites par Graebe (*Liebig's annalen*, t. 279, p. 257) le fluorure synthétique a donné un produit distillant vers 330° et qui soumis à deux cristallisations dans l'alcool à 94° se présentait en lamelles jaune serin fondant à 82°, 5-83°, 5. Ce sont bien les propriétés de la fluorène-cétone.

Marche générale de l'opération et produits secondaires. — Quatre opérations de 80 gr. de trichloracétate d'éthyle ont produit ensemble :

1°	Par extraction au moyen de l'éther	13 ^{gr}
2°	Par concentration de la solution benzénique, pour 2 op.....	29
	— — — — — pour 2 op.....	120
3°	Par addition de ligroïne aux solutions benzéniques.....	72

Les solutions mères sont distillées d'abord sous pression ordinaire pour chasser la ligroïne et le benzène; on continue ensuite la distillation dans le vide.

Il passe vers 120°, mais sans point fixe (pr. 20 mm.), 20 gr. de liquide qui, redistillés sous la pression ordinaire, ont donné sans arrêt entre 150 et 250°, 18 gr. Le résidu cristallise.

La distillation dans le vide a été poursuivie au bain de chlorure

de zinc; elle a donné en tout 225 gr. qui ont été rectifiés sous la pression ordinaire comme suit :

290°	5 ^{gr}
290-310°	32
310-325°	67
325-335°	48
335-345°	33
Au-dessus	2

Toutes ces portions deviennent solides par refroidissement; elles renferment toutes de l'eau; on y ajoute de l'acide acétique, mais il ne reste qu'une quantité peu importante de produit insoluble. Celui-ci se présente en lamelles jaunes fondant vers 180°.

Ce produit a donné à l'analyse le résultat suivant; le produit (an. I) vient de la portion 290-310°, celui-ci analysé en II des portions distillant entre 310 et 335°.

	I.	II.
Substance.....	0,1643	0,1512
Eau	0,1017	0,0928
CO ²	0,5465	0,5013
	0,0131	0,0147
	0,0014	0,0020
C 0/0.....	93.12	93.43
H 0/0.....	6,87	6.81

Sa détermination cryoscopique a donné :

Benzène, 23 ^{gr} , 4511;		Congélation, 4°, 401
Substance.	Congélation.	M trouvé.
0,1025	4° 298	212
0,3679	4° 015	203
0,5530	3° 883	227

La dernière portion de 2 gr. de la distillation précédente, cristallisée dans l'acide acétique fond sans netteté vers 200-202°.

Les solutions acétiques mères des deux produits fus. 180°, ont été soumises à une nouvelle distillation et fractionnées comme suit :

290°	?
290-308°	55 ^{gr}
308-320°	21
320-330°	29
330-380°	14

Ces produits se prennent lentement en masse; la portion 290-308° est principalement du fluorène.

Il est difficile d'indiquer d'une manière précise le rendement en fluorène pur, mais si on admet que la distillation de l'acide fluorène-carbonique donne la quantité théorique de carbure, on voit que ce rendement est très satisfaisant et s'approche de la théorie.

Interprétation de la réaction synthétique. — En soumettant le trichloracétate d'éthyle à l'action du benzène, j'espérais arriver à un mode de préparation plus facile du triphényl-, peut-être du diphenylacétate d'éthyle.

Les expériences précédentes ont démontré que c'est en réalité un acide qui se produit. En effet que l'on mette en œuvre les éthers méthylique, éthylique ou propylique, les produits sont essentiellement identiques.

L'analyse IV série A a été faite avec un acide obtenu au moyen de l'éther propylique (fus. 215-217°).

Il s'ensuit donc que l'éther est saponifié probablement par HCl et l'on peut prévoir que l'on retrouverait dans les produits de la réaction des dérivés méthyliques, éthyliques ou propyliques suivant les cas du benzène ou peut-être du diphenyle.

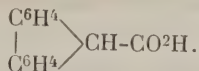
Si cette interprétation répond, sur certains points au moins, à la réalité, l'acide trichloracétique doit donner naissance, au même titre que ses éthers, à l'acide fluorène-carbonique.

En fait, nous avons pu l'isoler de cette manière et nous avons pu retirer également du fluorène par distillation des liquides mères. La réaction est plus énergique avec l'acide libre, mais malgré cela les rendements paraissent moins bons. Ce résultat n'est pas nécessairement en discordance avec ceux de Elbs et Tolle (1) qui ont isolé par ce moyen, avec des proportions de réactif différentes, de l'acide triphénylacétique. En effet, leur rendement n'est que de 5 0/0 et nous ne nous sommes pas occupés de la recherche de petites quantités de cet acide dans les produits de notre réaction.

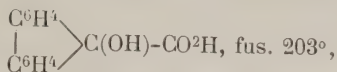
Quant au chaînon CCl_3 - de la molécule du trichloracétate, on pouvait s'attendre à y voir trois phényl- se substituer au chlore, peut-être deux phényl- par analogie avec la réaction du chlorure de trichloracétyle, mais il nous semble que l'on ne pouvait guère s'attendre à voir deux atomes de chlore remplacés par un groupe ment diphenyle. C'est ce point pensons-nous qui constitue le caractère nouveau de la réaction.

(1) *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 32, p. 624.

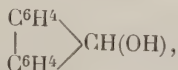
Quelques remarques sur la constitution de l'acide fluorène-carbonique. — Les faits précédents nous conduiraient à admettre pour l'acide que nous avons obtenu la constitution suivante :



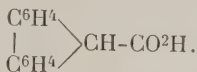
Or Friedländer (*D. ch. G.*, t. 10, p. 534) a décrit un corps de même constitution. Il l'a obtenu par l'action d'une solution alcaline sur la quinone du phénanthrène



obtenus par action de la chaleur sur le sel sodique :



analogue à l'alcool fluorénique décrit antérieurement par Barbier. Quant à l'acide diphténylène-glycolique réduit par HI, il donne :



Celui-ci fond sans netteté vers $220-222^\circ$; chauffé longtemps au-dessus de son point de fusion, il se décompose en fluorène et CO_2 ; son éther éthylique se présente en cristaux durs fondant à 65° .

Les propriétés de l'acide que j'ai isolé répondent assez bien à celles décrites par Friedländer, mais il y a discordance absolue en ce qui concerne les éthers. L'éther éthylique de notre produit se présente en magnifiques cristaux vitreux, très solubles dans l'alcool à chaud et restant facilement en sursaturation à froid; ils fondent à 60° .

Sans vouloir donc revendiquer pour notre produit la formule proposée par le savant allemand, il nous semble que l'étude analytique de l'acide fluorène-carbonique qu'il a isolé réclame de nouvelles recherches.

Quant à nous, notre but n'a pas été d'arriver à une conclusion définitive sur ce point, mais simplement de mentionner une méthode nouvelle qu'il nous avait été donné de reconnaître en poursuivant nos recherches d'un autre ordre.

L'action des trichloracétates alcooliques est susceptible de donner des résultats intéressants.

généralisation et permet de prévoir l'obtention aisée d'une série de dérivés méthylés du fluorène. J'ai fait un essai avec le trichloracétate d'éthyle et le toluène qui m'a démontré que les produits de la réaction soumis sans autre traitement à la distillation ont un point d'ébullition un peu plus élevé (30° environ) que celui des produits de la réaction décrits plus haut. C'est donc vraisemblablement le diméthylfluorène.

Une autre application de la méthode consiste à substituer aux trichloracétates aliphatiques des trichloracétates d'alcools aromatiques et c'est ici que prend place la synthèse de l'anthracène que j'ai décrite il y a quelques années. Il y a lieu de supposer que le radical alcoolique devenu libre entre en jeu dans la synthèse et contribue à la formation de l'acide anthracène-carbonique que j'ai isolé.

**N° 151. — Sur quelques dérivés de la β -naphtylamine ;
par M. A. REYCHLER.**

Le chlorhydrate d'éthyl- β -naphtylamine $\text{Az}(\text{C}^{10}\text{H}^7)(\text{C}^2\text{H}^5)\text{H}.\text{HCl}$ — Ce sel et la base correspondante ont été décrits assez correctement par Henriques dans les *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 17, p. 2668. Pour obtenir des produits aussi purs que possible, j'ai procédé de la manière suivante.

J'ai chauffé à reflux un mélange équimoléculaire de β -naphtylamine et d'iodure d'éthyle, additionné d'une petite dose d'alcool. La réaction fut rapide, et ses progrès se manifestèrent par la cristallisation d'iodhydrates et la diminution très marquée du reflux. Après about d'une demi-heure de chauffe, finalement dans de l'eau bouillante, j'ai considéré la transformation comme achevée.

Au produit obtenu j'ai ajouté un excès modéré d'une solution aqueuse de soude caustique, et, après avoir ajouté du benzène, j'ai chauffé au bain-marie. Il s'est formé deux couches : la supérieure était une solution benzénique de bases libres, tandis que l'inférieure était aqueuse et tenait en dissolution non seulement de l'iodure alcalin mais aussi de l'alcali libre et une petite quantité d'iodure de triéthylnaphtylammonium (1). La séparation fut faite à chaud par siphonnage, et, avant que d'être définitivement isolée, la couche benzénique fut encore lavée trois fois à l'eau chaude.

La solution benzénique, préalablement concentrée, fut extraite

(1) Par le refroidissement cet iodure d'ammonium quaternaire se sépare sous la forme de flocons cristallins.

par de l'acide chlorhydrique bouillant (solution à 3 0/0), et la solution aqueuse ainsi produite fut décolorée par un traitement au noir animal. Par le refroidissement elle fournit une abondante cristallisation de chlorhydrate d'éthyl-naphtylamine, en petites lamelles incolores, fusibles vers 236° (rendement en premiers cristaux : environ 47 0/0 de la quantité théoriquement possible). — Par une recristallisation dans de l'eau acidulée j'ai obtenu des cristaux un peu plus grands, fusibles à 238° (avec boursoufflement).

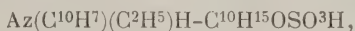
L'analyse décèle la quantité de chlore prévue : 17,03 0/0.

Le chlorhydrate en question est, ainsi que le dit Henriques, assez soluble dans de l'eau bouillante acidulée, mais très peu dans l'eau froide. Il est presque insoluble dans le benzène et dans l'éther acétique, même lorsque ces dissolvants sont pris à leur température d'ébullition.

L'éthyl- β -naphtylamine $\text{Az}(\text{C}^{10}\text{H}^7)(\text{C}^2\text{H}^5)\text{H}$, peut être retirée du chlorhydrate par le procédé ordinaire : décomposition du sel par la potasse aqueuse, extraction de la base par l'éther, dessiccation de la solution étherée sur Na^2SO^4 et évaporation. On obtient ainsi une base liquide, un peu jaunâtre, dont la solution étendue dans l'éther ou dans le benzène présente de faibles reflets violacés. Le point d'ébullition se montre très constant : 316 à 317° (non corr.).

Faute d'observer les précautions indiquées pour la purification du chlorhydrate, on obtient une base brunâtre, à forte fluorescence violacée. Vers 316 - 317° cette base fournit un distillat qui est momentanément incolore mais ne tarde pas à reprendre une teinte foncée.

Le camphresulfonate d'éthyl- β -naphtylamine



se forme avec dégagement de chaleur par l'union directe des constituants dissous dans de l'acétate d'éthyle. Il cristallise fort bien dans ce même dissolvant, et s'obtient facilement à l'état de cristaux blancs, assez compacts, fusibles à 117° . — Il est soluble dans l'eau, avec décomposition hydrolytique.

Iodhydrate de di-éthyl- β -naphtylamine $\text{Az}(\text{C}^{10}\text{H}^7)(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{HI}$. — Lorsqu'on mêle des quantités équimoléculaires d'éthyl-naphtylamine et d'iodure d'éthyle, on constate un peu d'échauffement spontané. Chauffé à 100° , en tube scellé, le mélange montre entôt des centres de cristallisation; et après une couple d'heures est totalement transformé en une masse cristalline d'un jaune

circieux. A l'ouverture du tube cette masse sort tout d'une pièce et se montre pulvérisable. Elle est soluble à l'ébullition dans l'éther acétique additionné d'une petite proportion d'alcool, et cristallise bien par le refroidissement. Le rendement est d'environ 80 0/0 de la quantité théorique.

Après une recristallisation dans un mélange de volumes égaux d'éther acétique et d'alcool, la substance se présente sous la forme de beaux prismes incolores, durs, fusibles à 152-153°. — Deux analyses (de deux produits différents) indiquèrent 38,80 et 38,95 0/0 d'iode : la théorie demande 38,80.

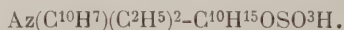
La diéthyl- β -naphthylamine $\text{Az}(\text{C}^{10}\text{H}^7)(\text{C}^2\text{H}^5)^2$. — Pour obtenir cette substance aussi pure que possible, il convient de décomposer l'iodhydrate par un excès d'alcali, d'extraire la base libre par du benzène et de soumettre la solution benzénique à trois ou quatre lavages par de l'eau chaude. Le traitement a pour but de débarrasser la base des traces d'iodure de triéthyl-naphthylammonium qu'elle pourrait renfermer.

La diéthyl-naphthylamine est un liquide à peine jaunâtre, bouillant vers 318-319°. En solution éthérée ou benzénique, suffisamment étendue, elle émet une légère fluorescence violacée.

Le chlorhydrate de diéthyl- β -naphthylamine $\text{Az}(\text{C}^{10}\text{H}^7)(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{HCl}$. — Ce sel se produit lorsqu'on extrait par de l'acide chlorhydrique une solution benzénique de la base libre. L'évaporation de la solution aqueuse laisse une croûte cristalline, que l'on obtient sèche et cassante par une manipulation rapide, mais qui ne tarde pas à prendre de l'humidité lorsqu'on opère trop lentement. La substance est même *déliquescente* (1).

Après 24 heures de dessiccation dans le vide, le chlorhydrate en question fut trouvé fusible à 177-178°, et sa teneur en chlore était absolument théorique : 15,03 0/0.

Le camphresulfonate de diéthyl- β -naphthylamine



— Ce composé a été préparé par l'union directe de quantités strictement équimoléculaires des deux constituants : 9^{gr},715. de base et 11^{gr},324 d'acide camphresulfonique sec. Mais l'évaporation spontanée du dissolvant n'a laissé qu'un résidu amorphe, de consistance gélatineuse. L'évaporation dans le vide, ou l'éva-

(1) Il va sans dire que le chlorhydrate de diéthyl-naphthylamine est très soluble dans peu d'eau. Par beaucoup d'eau, le sel se trouve partiellement hydrolysé et la solution se trouble.

poration à chaud sur un verre de montre, n'a pas donné un meilleur résultat : le résidu n'était qu'un simple vernis. Ce refus de cristallisation est assez étonnant, étant données les propriétés des autres camphresulfonates dont il est question dans cette étude.

L'iodure de triéthyl-β-naphtylammonium $\text{Az}(\text{C}^{10}\text{H}_7)(\text{C}^2\text{H}_5)^3\text{I}$. — Lorsqu'on chauffe de la diéthylnaphtylamine avec un léger excès d'iodure d'éthyle et quelque peu d'alcool (en tube, 2 heures à 100°), on obtient une masse qui, après l'évaporation de l'alcool, se montre sirupeuse à chaud, très épaisse à froid. Au bout de 24 heures elle se montre partiellement cristalline, et la formation de cristaux progresse par l'addition d'éther acétique.

Le rendement, toutefois, n'est pas bien abondant. En employant la diéthylnaphtylamine provenant de 20 gr. d'iodhydrate, je n'ai pu récolter que 7^{gr},6 des cristaux dont il vient d'être question, cristaux qui étaient de l'iodure brut de triéthylnaphtylammonium. — La nouvelle substance est aisément soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, peu dans le benzène bouillant ou dans l'éther acétique bouillant. — Par une recristallisation dans l'alcool les 7^{gr},6 de produit brut ont fourni 5^{gr},5 de prismes durs et compacts, renfermant 35,3 0/0 d'iode (teneur théorique 35,7 0/0). — Redis-soute dans de l'eau bouillante légèrement alcoolisée la substance cristallise en lames rectangulaires striées, incolores et brillantes, fusibles à 174° avec un peu de boursoufflement.

En véritable iodure d'ammonium quaternaire, le corps qui vient d'être décrit est indécomposable par les alcalis caustiques. Il se dissout dans une solution bouillante de potasse, et recristallise altéré.

Dérivés méthylés de la β-naphtylamine. — L'action de l'iodure de méthyle sur la β-naphtylamine est beaucoup plus énergique que celle de l'iodure d'éthyle. Lorsqu'on opère en tubes scellés et qu'on chauffe à 100° un mélange équimoléculaire de la base avec H^3I (1), on obtient un produit complexe dont l'iodhydrate de méthylnaphtylamine ne paraît pas constituer la partie principale. J'ai constaté, en effet, qu'il se forme une quantité très importante d'iodure de triméthylnaphtylammonium, et que par conséquent il doit rester beaucoup de naphtylamine non alcoylée.

Pour obtenir des substances bien définies, j'ai commencé par réparer l'iodure de triméthylnaphtylammonium. Ensuite, par le procédé à l'oxyde d'argent, j'ai transformé l'iodure en hydrate

(1) On ajoute avantageusement un peu d'alcool ou de benzène afin que le contenu du tube puisse devenir bien homogène avant que la réaction ne commence.

correspondant; et de ce dernier j'ai déduit, d'après le procédé décrit par Hantsch (1), la diméthyl-naphtylamine, c'est-à-dire la substance que j'avais principalement en vue.

Iodure de triméthyl-β-naphtylammonium $\text{Az}(\text{C}^{10}\text{H}^7)(\text{CH}^3)^3\text{I}$. — Ce corps fut le résultat de toute une série de manipulations.

Première opération. — En chauffant à reflux, pendant une vingtaine de minutes, un mélange de 50 gr. de β-naphtylamine, 50 gr. d'iodure de méthyle et environ 100 cc. de benzène, j'obtins une masse partiellement solidifiée, ne renfermant presque plus d'iodure alcoolique. — Le produit fut traité par une solution aqueuse de 17 gr. de soude caustique, ce qui me donna, par une séparation faite à chaud: 1° une solution aqueuse alcaline d'iodure de triméthyl-naphtylammonium et 2° un résidu de bases (retenant une certaine quantité de l'iodure d'ammonium quaternaire).

Deuxième opération. — Les bases provenant de la réaction précédente furent additionnées d'un peu d'alcool et de benzène et de 35 gr. d'iodure de méthyle; et le tout fut chauffé à reflux pendant 1 heure 1/2. Par un nouveau traitement à la soude caustique, suivi d'une séparation faite à chaud, je pus isoler: 1° une nouvelle solution d'iodure de triméthyl-naphtylammonium et 2° un nouveau résidu de bases destiné à l'opération numéro 3.

Pour les opérations suivantes (nos 3 et 4) les bases mises en réaction ne furent additionnées que d'alcool, et les doses d'iodure de méthyle furent réduites à 25 et 17^{gr},5. Les doses de soude caustique subirent une réduction correspondante. — Ces opérations donnèrent, par des séparations faites à chaud, deux nouvelles solutions aqueuses alcalines, très riches en iodure d'ammonium quaternaire, et un résidu final de bases organiques.

Je dirai tout de suite que ce dernier résidu fournit, par cristallisation dans l'alcool, une dizaine de grammes d'une substance possédant tous les caractères de la *diméthyl-β-naphtylamine* de Hantsch; fusible à 46°, bouillant vers 305°.

Quant aux solutions aqueuses, elles déposèrent par le refroidissement des cristallisations abondantes d'iodure de triméthyl-naphtylammonium. — Cette substance fut purifiée par une cristallisation dans l'alcool (question d'écarter des bases adhérentes), par une cristallisation dans de l'eau faiblement acidulée d'acide acétique, et finalement par une dernière cristallisation dans de l'eau pure.

Des 41 gr. qu'il pesait initialement, le rendement descendit

(1) HANTSCH, *D. ch. G.*, t. 13, p. 2053.

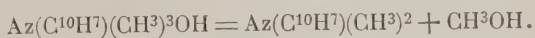
ainsi à 31 gr. Mais la substance obtenue était bien pure, et cristallisait en grandes lames incolores, fusibles à 190°, avec boursoufflement.

L'analyse démontra la présence de la quantité théorique d'iode : 40,33 0/0 dans un échantillon, 40,51 0/0 dans un autre (teneur prévue : 40,52).

Quant aux propriétés du corps en question ce sont celles d'un iodure d'ammonium quaternaire ; bien soluble dans de l'eau bouillante, peu dans de l'eau froide, et cristallisant en lamelles brillantes ; soluble sans décomposition dans une solution bouillante de soude caustique.

La *diméthyl-β-naphtylamine* $\text{Az}(\text{C}^{10}\text{H}^7)(\text{CH}_3)^2$, fut obtenue d'après le procédé Hantsch. A de l'iodure de triméthylnaphtylammonium suspendu dans de l'eau, j'ai ajouté un excès d'oxyde d'argent fraîchement préparé, de manière à obtenir une solution (fortement alcaline) d'hydrate d'ammonium quaternaire. Cette dernière substance a été ensuite évaporée à sec, introduite dans une cornue, et soumise à la distillation sèche.

Ainsi que le dit Hantsch la décomposition de l'hydrate organique commence déjà vers 100°, d'après la formule



Mais cette décomposition se prononce de plus en plus à mesure que la dessiccation progresse et que la température s'élève (1). A un moment donné il ne reste dans la cornue qu'une substance homogène, dont la distillation se fait à la température de 300 à 305°. — Par une rectification on obtient une substance quasi incolore, à faible fluorescence violacée. Elle bout d'une manière très constante à 304°,5-305°, et se solidifie à froid en une masse cristalline, fusible à 46°.

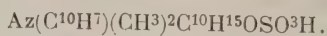
Le rendement en diméthylnaphtylamine est presque théorique.

Le *chlorhydrate de diméthyl-β-naphtylamine* $\text{Az}(\text{C}^{10}\text{H}^7)(\text{CH}_3)^2\text{HCl}$. — Obtenu par dissolution directe de la base dans de l'acide chlorhydrique, et évaporation à sec, ce sel constitue tout d'abord une croûte cristalline recouverte d'une espèce de feutrage, constitué par un enchevêtrement d'aiguilles très blanches et fines comme des cheveux. — Après une recrystallisation dans de l'éther acétique additionné de *peu* d'alcool, il forme des prismes incolores, *non* déliquescents, fusibles à 159°. — La substance est très

(1) La matière introduite dans la cornue n'était pas *absolument* sèche.

soluble dans peu d'eau, mais hydrolysée avec formation d'un trouble par une quantité d'eau trop grande. Elle est peu soluble dans l'éther acétique.

Le camphre sulfonate de diméthyl- β -naphtylamine



— Cette combinaison se forme avec un dégagement de chaleur très marqué par l'union directe de la base et de l'acide en milieu éther-acétique. — Recristallisée dans ce même dissolvant, elle se présente sous la forme de lamelles incolores, à beau jeu de lumière entre nicols croisés. — Par 6^{gr},45 de base et 8^{gr},78 d'acide j'ai obtenu 9^{gr},6 de sel bien cristallisé, fusible à 115°; soluble dans l'eau (avec trouble hydrolytique); soluble également dans l'alcool beaucoup moins dans l'éther acétique.

Remarque générale. — Les analyses dont les résultats ont été communiqués au courant de cette publication, ont été faites par précipitation de chlorure ou d'iodure d'argent. Suivant la nature des sels examinés les solutions traitées étaient alcooliques aqueuses ou mixtes, acidulées par de l'acide sulfurique. Les lavages ont été faits à l'alcool et à l'eau chaude, cette dernière acidulée par de l'acide nitrique.

Les *dérivés mixtes (éthylés-méthylés)* de la β -naphtylamine ne sont pas encore étudiés d'une manière complète, et feront l'objet d'un prochain mémoire,

N° 152. — Figures de corrosion révélant la structure énantiomorphique de quelques composés du camphre de forme extérieure complète. Dédoublément du benzylidène-camphre racémique. Isomorphisme des composants actifs; par M. J. MINGUIN.

Dans nos mémoires précédents, nous avons fait remarquer à plusieurs reprises que, sauf une exception douteuse, tous les composés du camphre que nous avons étudiés cristallographiquement ont une enveloppe, une symétrie extérieure absolument complète. Bien qu'en dissolution ils jouissent du pouvoir rotatoire.

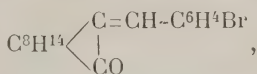
Nous avons résolu d'appliquer à ces dérivés du camphre la méthode de corrosion qui permet de pénétrer très avant dans l'intimité de la structure cristalline. Voici les résultats que nous avons obtenus avec le benzylidène-camphre droit et le benzylidène-camphre gauche, qui tous deux cristallisent dans le système

orthorhombique (1). Plongé dans le benzène ou le toluène pendant une minute environ, le benzylidène-camphre droit se recouvre sur les faces *m* de belles figures de corrosion qui, examinées au microscope, sont nettement dissymétriques et pour la plupart dirigées de l'angle *a* vers l'angle *e* du prisme. Il y a des plages où cette direction est parallèle aux arêtes verticales. Ceci nous indique déjà que les éléments cristallins, par leur assemblage, essayent de corriger la dissymétrie de l'élément primordial, de la molécule chimique, de façon à former un individu parfait géométriquement.

Le benzylidène-camphre gauche se conduit absolument de la même façon. Les figures de corrosion sont énantiomorphes avec celles formées sur le droit. On aperçoit avec la plus grande netteté un empilement dextrorsum pour les premiers et un empilement sinistrorsum pour les seconds.

Nous avons réussi à photographier très nettement ces figures et nous avons montré ainsi, d'une façon indiscutable, la structure énantiomorphique des deux benzylidène-camphres.

Les benzylidène-camphres bromés droit et gauche (2)



(position para) plongés dans le benzène quelques instants et examinés au microscope montrent sur les faces *m*, des prismes orthorhombiques, des figures de corrosion dont nous possédons de belles photographies. Comme dans le cas du benzylidène-camphre, la structure dissymétrique de ces deux dérivés est mise en évidence de la façon la plus nette.

Des figures de corrosion pratiquées sur d'autres composés du camphre nous conduisent au même résultat. Donc tous ces composés du camphre qui ne présentent pas de facettes hémédriques possèdent néanmoins une structure interne dissymétrique.

Dédoublement du benzylidène-camphre racémique. Séparation au microscope des deux actifs constituants.

Pour dédoubler le benzylidène-camphre racémique, nous employons une méthode connue (cessation de la sursaturation avec un composant actif droit ou gauche).

(1) *Comptes rendus*, t. 122, p. 1546.

(2) *Comptes rendus*, t. 133, p. 79.

L'emploi de l'alcool comme dissolvant n'a pas réussi; un cristal droit, introduit dans la dissolution sursaturée du racémique, s'est dissous entièrement; cette dissolution n'était pas saturée par rapport au droit. En employant le toluène, nous avons parfaitement réussi à effectuer le dédoublement; le cristal droit introduit ne s'est pas dissous et au bout d'un certain temps, autour de lui, s sont déposés de nombreux cristaux. La dissolution, cette fois, était saturée par rapport au droit.

Voici exactement les conditions dans lesquelles nous nous sommes placés :

1° On a amorcé avec un cristal droit, à la température de $+14^{\circ}$, 24 gr. de racémique, en sursaturation dans 20 cc. de toluène ;

2° 18 gr. de racémique ont été mis en sursaturation dans 20 cc. de toluène et on a amorcé à $+5^{\circ}$.

Dans la première expérience, nous avons obtenu de très petits cristaux dont on reconnaît la symétrie terbinaire (signe de dédoublement), car le racémique cristallise dans le système monoclinique (1). Nous avons fait des mesures d'angles qui ne nous ont plus laissé de doute à ce sujet. De plus, nous avons trié, en appliquant la méthode de corrosion, un certain nombre de ces petits cristaux droits et gauches, qui ne possèdent pas, comme nous l'avons déjà dit, de facettes hémédriques. Pour cela, on les plonge pendant quelques secondes dans le toluène et après les avoir essuyés on les examine au microscope. Les uns nous montrent un empilement caractérisant le composé droit, les autres un empilement caractérisant le composé gauche. Nous nous sommes trouvés ainsi en possession de 0^{sr},042 de cristaux droits et 0^{sr},05 de cristaux gauches. Ces poids de substances actives ont été dissous séparément dans 10 cc. de toluène. L'observation au polarimètre avec un tube de 10 cc. a donné les nombres suivants :

Pour le droit.....	$\alpha = -0^{\circ}45'$	$\alpha_D = +178^{\circ}$
Pour le gauche.....	$\alpha_1 = -1^{\circ}25'$	$\alpha_{1D} = -262^{\circ}$

Dans la deuxième expérience, nous avons obtenu des cristaux un peu plus gros que nous avons séparés absolument de la même façon.

Nous avons isolé 0^{sr},1236 de cristaux droits et 0^{sr},1297 de cristaux gauches. Nous avons dissous ces cristaux dans 10 cc. de

(1) *Comptes rendus*, t. 122, p. 1546.

toluène et en observant au polarimètre avec un tube de 10 cc. nous avons trouvé :

Pour le droit.....	$\alpha = + 3^{\circ}50'$	$\alpha_d = + 310^{\circ}$
Pour le gauche.....	$\alpha_1 = - 1^{\circ}46'$	$\alpha_{1d} = - 130^{\circ}$

L'on se rappelle que le benzylidène-camphre actif a un pouvoir rotatoire égal à $\pm 430^{\circ}$, on se demande pourquoi les cristaux de dédoublement ont des pouvoirs rotatoires inégaux entre eux et plus faibles que 430° .

Les figures de corrosion vont nous fournir l'explication de cette différence. Nous avons remarqué, en effet, sur certains cristaux de dédoublement, des plages droites et des plages gauches. Quand ce cas se présentait nous rejetions les cristaux, mais il eût fallu corroder et regarder sur toutes les faces *m* courbées, et cela n'eût pas encore été suffisant, car dans une couche inférieure ces différentes plages eussent pu coexister.

Nous avons affaire ici à un phénomène d'isomorphisme, c'est-à-dire que, non seulement les molécules cristallines des benzylidène-camphres droit et gauche ont leur position d'équilibre sur un réseau identique, mais qu'elles peuvent exister non racémisées en proportion variable dans un même cristal.

S'il en est ainsi, un cristal gauche, par exemple, devra faire cesser la sursaturation d'une dissolution de cristaux droits. C'est en effet ce qui arrive.

Nous avons dissous 6 gr. de benzylidène-camphre droit dans 20 cc. d'alcool absolu, puis nous avons ajouté un cristal racémique qui est resté intact sans produire de cessation de sursaturation ; nous avons alors ajouté un cristal gauche qui a donné naissance à un dépôt cristallin.

Nous avons essayé la même opération au sein du toluène (18 gr. de bornéol droit dans 20 cc.). Un cristal gauche aussi bien qu'un cristal racémique se sont dissous. L'opération ne réussit donc que si le racémique qui peut prendre naissance est insoluble dans les conditions de l'expérience. Le point de fusion des cristaux de dédoublement vient encore à l'appui de cette façon d'envisager le phénomène.

La fusion de cristaux nets, droits ou gauches, commence à 78° (point de fusion du racémique) et finit à 82° , 85° , 90° . Quelquefois on rencontre des cristaux qui fondent nettement à 96° (point de fusion du benzylidène-camphre actif).

Ceci s'explique facilement si l'on suppose dans un même cristal un mélange de droit et de gauche non racémisés, qui, suivant les

proportions de l'un et de l'autre, donnent des points de fusion différents et nullement précis.

D'ailleurs, des mélanges artificiels des benzylidène-camphres droit et gauche en proportions variables, présentent les mêmes particularités dans la fusion.

D'après ce qui précède, il vient à l'idée de considérer le *pseudo* racémisme et même le racémisme vrai comme étant d'ordre purement cristallographique ne dépendant que de l'orientation réciproque des molécules cristallines optiquement inverses.

N° 153. — Sur le dosage de l'acidité urinaire par le sucrate de chaux; par MM. J. de GIRARD et J. VIRES.

M. Joulie a proposé, il y a déjà quelques années (*C. R.*, 2^e série, 1897, p. 1329) une nouvelle méthode de dosage de l'acidité urinaire, basée sur la saturation des acides libres et des phosphates acides par le sucrate de chaux. Ayant eu l'occasion de la mettre en œuvre, à différentes reprises, nous avons constaté, comme M. Lepierre (*Bull. Soc. chim.*, t. 20, p. 655) qu'on obtenait ainsi des résultats en complet désaccord avec ceux fournis par les autres procédés. Nous avons été amené ainsi, pour simplifier la question, à étudier successivement l'action du sucrate de chaux sur les phosphates monométalliques alcalins.

A. — Action du sucrate de chaux sur le phosphate acide d'ammoniaque.

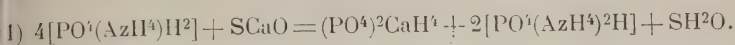
Nous avons préparé une solution de ce sel pur renfermant 3^{gr},240 au litre, soit 2 gr. d'anhydride phosphorique. Nous avons fait en même temps, suivant les indications de M. Joulie, une liqueur de sucrate de chaux équivalant à une solution 1/2 décime normale d'acide sulfurique (4^{gr},9 SO⁴H² au litre).

Un premier essai sur 50 cc. de la première liqueur nous a montré qu'il suffisait de 5 cc. de sucrate pour faire naître un trouble persistant.

Nous avons pris 200 cc. de la solution de phosphate acide d'ammoniaque et les avons additionnés, en agitant, de 20^{cc},4 de sucrate. Le précipité qui se redissolvait d'abord devient permanent. A ce moment la liqueur est encore très acide au tournesol.

Si l'on admet qu'il soit formé du phosphate acide de chaux et du phosphate neutre de soude, d'après l'équation suivante, dans laquelle le symbole SCaO figure d'une manière abrégée le sucrate

le chaux, l'on voit que la moitié des 0^{gr},400 d'anhydride phosphorique contenus dans la liqueur, soit 0^{gr},200, auraient pris 0^{gr},078 de chaux :



Or, les 20^{cc},4 de solution de sucrate ajoutés ne renferment que 0^{gr},0451 de chaux. La transformation n'est donc que partielle. Il reste une partie du phosphate acide d'ammoniaque non touchée et il faut qu'il en soit ainsi pour empêcher la réaction inverse de s'effectuer.

Vient-on à filtrer rapidement dès que le précipité ne se redissout plus, il apparaît bientôt dans la liqueur filtrée de petits cristaux brillants qui, recueillis sur un filtre taré, lavés à l'eau froide, essorés et desséchés à 100°, ont pesé 0^{gr},092. Ces cristaux analysés ont donné en centièmes : CaO, 32.07; P²O⁵, 41.35. C'est du phosphate bicalcique cristallisé.

La formule de ce sel $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^2\text{H}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ exige, en effet : CaO, 32.55; P²O⁵, 41.27.

La formation de ce sel avait passé inaperçue, parce qu'elle se confond avec le précipité qui indique la fin de la réaction. Si l'on attend quelque temps avant de filtrer, le dépôt gélatineux que l'on recueille est un mélange de phosphate tricalcique et de phosphate neutre. On aperçoit, au microscope, les cristaux de phosphate bicalcique au milieu des granulations amorphes qui constituent le phosphate tribasique.

L'analyse confirme le fait : ce précipité gélatineux lavé à l'eau froide, essoré et desséché à 100°, a donné en centièmes : CaO, 44.35; P²O⁵, 43.93.

Ces nombres se rapprochent beaucoup de la moyenne des deux formules : $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3 + (\text{PO}^4)^2\text{Ca}^2\text{H}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ qui exige CaO, 43.37; P²O⁵, 43.54.

La liqueur qui a déposé le phosphate bicalcique est, avons-nous dit, acide. Elle renferme encore de la chaux (0^{gr},0152); le tiers environ de la quantité séparée à l'état de phosphate neutre.

B. — *Phosphate acide de soude* $(\text{PO}^4\text{NaH}^2) + \text{H}^2\text{O}$.

Nous avons préparé, comme précédemment, une liqueur titrée renfermant 3^{gr},887 de ce sel valant 2 gr. d'anhydride phosphorique au litre.

50 cc. de cette liqueur exigent 3^{cc},48 de sucrate pour obtenir un précipité persistant. 200 cc. ont été additionnés de 14^{cc},27 de

sucrate. On a filtré pour séparer le dépôt formé. La liqueur limpide a laissé bientôt déposer du phosphate bicalcique cristallisé. Ces cristaux, recueillis sur un filtre taré, lavés à l'eau froide, essorés et desséchés à 100°, pèsent 0^{gr}, 111.

C'est bien du phosphate bicalcique cristallisé, car 0^{gr}, 085 de ces cristaux calcinés ont perdu 27,06 0/0 de leur poids. La formule $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^2\text{H}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ exige une perte de 26,26 0/0 d'eau.

Si la moitié des 0^{gr}, 400 d'anhydride phosphorique contenus dans les 200 cc. de solution mis en œuvre étaient transformés en phosphate acide de chaux, suivant l'équation (1), il aurait fallu, avons-nous dit, 0^{gr}, 078 de chaux. Or, les 14^{cc}, 27 de sucrate ne valent que 0^{gr}, 039 de chaux, c'est-à-dire la moitié de la quantité théorique. La transformation n'a donc porté que sur le quart du phosphate acide de soude.

C. — *Phosphate acide de potasse* (PO^4KH^2).

Nous avons fait encore une liqueur renfermant 3^{gr}, 380 de phosphate acide de potasse pur au litre correspondant à 2 gr. d'anhydride phosphorique. 50 cc. de cette liqueur exigent 4^{cc}, 5 de sucrate pour obtenir un louche persistant. 200 cc. de cette solution ont été additionnés de 20 cc. de sucrate et nous avons filtré. La liqueur filtrée dépose rapidement des cristaux de phosphate bicalcique ($\text{P} = 0^{\text{gr}}, 078$).

Nous avons vu que, suivant l'équation (1), il aurait fallu 0^{gr}, 078 de chaux pour faire du phosphate monocalcique avec la moitié des 0^{gr}, 400 d'anhydride phosphorique, contenus dans les 200 cc. de la solution employée. Or, il a suffi d'en introduire 0^{gr}, 056 pour déterminer l'apparition du précipité final. La réaction est encore ici incomplète.

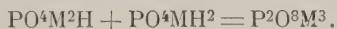
Conclusions. — Nous avons constaté que l'addition du sucrate de chaux à la solution des phosphates monométalliques alcalins donne, dans les trois cas, naissance à du phosphate bicalcique cristallisé. Il est donc naturel d'en conclure que c'est ce phosphate qui prend naissance par le contact des deux liquides, qu'il se redissout, et reste en dissolution, un certain temps, grâce à l'acidité vérifiée du milieu. Nous nous sommes assurés directement que le phosphate neutre de chaux cristallisé est effectivement soluble dans les phosphates acides employés. M. Schlöesing a d'ailleurs démontré que le phosphate bicalcique était un peu soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique.

L'action du sucrate de chaux sur les phosphates acides des

métaux alcalins peut être représentée par l'équation générale suivante :



Il se forme du phosphate bicalcique, un phosphate alcalin bimétallique et il reste intacte une certaine proportion du phosphate acide primitif, variable avec la nature du métal, la température et la concentration de la liqueur. Mais l'équilibre du mélange n'est pas stable, puisqu'il se dépose du phosphate bicalcique cristallisé. On peut supposer que le phosphate acide et le phosphate neutre alcalins qui sont en présence s'unissent pour engendrer un phosphate sesquibasique, analogue aux phosphates complexes, décrits par MM. Filhol et Senderens (*C. R.*, t. 94, p. 649), et récemment encore par M. Joulie (*C. R.*, t. 134, p. 604), ayant pour formule $\text{P}^2\text{O}^8\text{Na}^3$. En effet :



Ces composés sont neutres au tournesol.

L'acidité du milieu serait ainsi modifiée.

Nous nous sommes assurés directement que le phosphate bicalcique dissous dans le phosphate acide de soude s'en sépare lorsqu'on ajoute à la dissolution du phosphate neutre de soude.

L'ensemble de ces divers essais conduit enfin à cette dernière conclusion que le sucrate de chaux ne peut pas servir à déterminer l'acidité d'un phosphate monométallique, puisque la réaction est d'abord incomplète et qu'elle varie de plus, avec la nature du métal, pour une même quantité d'acide phosphorique. Or, l'acidité urinaire est due surtout à des phosphates monométalliques.

N° 154. — Sur une nouvelle méthode d'analyse organique ;
par MM. Paul THIBAUT et A. Ch. VOURNASOS.

Les chimistes connaissent les services que rend l'analyse élémentaire ; depuis longtemps des modifications ont été apportées aux procédés primitifs par différents auteurs pour en rendre la manipulation aussi simple que possible tout en lui conservant son exactitude. Elle est en effet la principale donnée dont on dispose pour déterminer la composition des composés organiques dont la chimie s'enrichit chaque jour.

Des recherches que nous avons entreprises depuis longtemps nous ont permis d'essayer les différentes méthodes proposées et

nous avons passé en revue les modifications que nous avons pu trouver décrites, dans les cas où les conditions habituelles de l'analyse étaient inapplicables ; mais souvent celle-ci devient très complexe, longue, incertaine au point qu'il est difficile, sinon impossible, de compter sur des résultats certains.

Nous n'examinerons pas ici les défauts ou les inconvénients qui caractérisent les procédés donnés pour les corps difficilement combustibles, les substances volatiles ou gazeuses, les matières détonantes ou explosives ; tous ceux qui se sont livrés à l'étude de ces composés savent combien les causes d'erreur sont nombreuses.

Nous avons appliqué les méthodes déjà décrites, dans lesquelles on remplace les tubes de verre par des tubes en terre ou en porcelaine comme le fait Ludwig ou par un tube métallique comme l'a proposé Cloez. Il est vrai qu'en recourant à ces moyens l'analyse devient plus facile à conduire, quoiqu'ils ne remplissent qu'imparfaitement les conditions que recherche la chimie actuelle, à savoir la simplicité et l'exactitude.

Guidés par les sérieux avantages que présente l'emploi de tubes métalliques pour effectuer la combustion de produits difficilement combustibles, polycarburés, azotés, halogénés, volatils, gazeux ou explosifs, nous avons eu l'idée de nous écarter des conditions ordinaires de l'analyse élémentaire, ce qui nous permet de présenter aujourd'hui une nouvelle méthode d'analyse aussi simple qu'exacte et générale.

C'est au laboratoire de l'Université de Munich que l'un de nous s'est servi pour la première fois de cornues en fonte pour analyser certains composés de la série camphénique. Les résultats étaient très satisfaisants tandis que ceux obtenus par la méthode des tubes en verre laissaient beaucoup à désirer. Nous avons alors essayé de brûler plusieurs autres substances difficilement combustibles et en présence des résultats nous avons songé à généraliser le procédé afin de le rendre applicable à tous les composés organiques.

Par des modifications répétées, nous sommes arrivés à pouvoir présenter un appareil d'une application générale, qui évite une grande perte de temps et qui permet d'avoir en une seule journée les résultats de plusieurs analyses ; de plus, il est d'un maniement simple et facile et supprime les inconvénients dus au ramollissement du verre, aux brisures subites, aux projections désagréables, ainsi que l'outillage encombrant que chacun connaît.

Voilà la description de cet appareil : la partie principale est un

tube en acier vertical de 20 centimètres de longueur et de 5 centimètres de diamètre terminé à sa partie inférieure par une calotte sphérique ; son épaisseur est d'environ 1 millimètre. C'est là que se fait la combustion proprement dite. A la partie supérieure et sur le côté, est brasé un tube en acier de faible diamètre, une fois recourbé à angle droit, et dont la branche extérieure porte un robinet qui sert à amener un courant d'oxygène ou d'air privé de gaz carbonique. L'autre branche pénètre dans le tube à combustion et descend le long de la paroi jusqu'à la partie inférieure, de façon à faire le moins de saillie possible, et se termine en biseau.

La partie supérieure du tube à combustion est munie d'une collerette dont les bords ont environ 25 millimètres de largeur, sur laquelle vient se poser le couvercle, formé d'un plateau circulaire en acier de 3 millimètres d'épaisseur et de même diamètre que celui de la collerette. Les surfaces qui doivent s'appliquer l'une sur l'autre doivent être parfaitement dressées et joindre aussi bien que possible. Le couvercle est percé en son milieu, et dans l'ouverture est brasé un tube d'acier courbé à angle droit et de faible diamètre. Ce tube fait communiquer l'appareil à combustion avec les tubes à absorption ; il a une longueur d'environ 5 centimètres.

La fermeture hermétique de l'appareil s'obtient au moyen du dispositif suivant : une bande de fonte rigide, portant en son milieu une vis à large tête terminée par un plateau, est recourbée en arc de cercle. Les deux extrémités sont coudées de telle façon que la bande porte sur la partie inférieure de la collerette du tube à combustion. En faisant manœuvrer la vis qui se trouve alors au milieu du couvercle, on exerce une pression égale sur toute la surface du plateau ce qui permet une étanchéité complète. L'appareil ainsi disposé est placé sur un support en fer au moyen de deux anneaux dont l'un soutient la partie inférieure du tube et l'autre la collerette.

On chauffe au moyen de chalumeaux à gaz d'éclairage et air comprimé, en commençant par la partie supérieure qui doit être maintenue au rouge pendant toute la durée de l'opération. Quand cette partie de l'appareil est au rouge vif, on chauffe celui-ci sur toute sa hauteur au moyen d'un second chalumeau placé à la partie inférieure. On maintient cette disposition jusqu'à la fin de la combustion.

Il est parfois nécessaire de modifier le mode de chauffage, mais la pratique seule peut guider le mode opératoire, cependant il faut

tenir compte de ce principe : *le chauffage doit toujours se faire d'haut en bas.*

Nous espérons pouvoir donner sous peu une modification de mode de chauffage, car nous faisons des essais en vue de substituer le chauffage électrique au chauffage au gaz.

Tel est l'ensemble de notre appareil, pour la construction duquel nous sommes heureux d'adresser ici nos plus sincères remerciements à M. Morlot-Maury, qui ne nous a ménagé ni son temps ni son expérience.

Marche de l'analyse. — La pratique de l'analyse organique par notre méthode présente une remarquable simplicité. Nous nous servons comme agent comburant de l'oxyde de cuivre en planure ou en poudre grossière, ou de peroxyde de manganèse pur.

L'appareil d'abord complètement débarrassé de toutes traces de matière organique par une calcination préalable, est parfaitement séché. On place au fond du tube à combustion la substance préalablement pesée et on la recouvre d'oxyde de cuivre parfaitement sec et froid au moyen d'une main de clinquant placée à l'orifice de l'appareil, on remplit totalement celui-ci en comprimant autant que possible la colonne d'oxyde de cuivre. Cette précaution n'est pas inutile, car plus celui-ci est comprimé, plus la marche de l'analyse est sûre et rapide. On place ensuite sur la collerette un rondelle de carton d'amiante puis le couvercle et on ferme l'appareil hermétiquement ; on le porte ensuite sur son support et on adapte les tubes à absorption préparés à la manière ordinaire.

Le robinet du tube permettant l'arrivée de l'oxygène ou de l'air privé de gaz carbonique est maintenu fermé et ce n'est qu'à la fin de l'opération qu'on laisse arriver du gaz. On chauffe alors, comme nous l'avons dit plus haut, la partie supérieure de l'appareil au rouge vif, puis on porte le feu à la partie inférieure et on continue à chauffer tant qu'il se dégage des bulles gazeuses. Quand ce dégagement a cessé, on ouvre le robinet et on fait passer un courant d'oxygène, lent, qui termine la combustion. La durée de cette dernière opération n'exige pas plus d'un quart d'heure environ même dans les analyses de corps difficilement combustibles ; pour ces derniers, les prises d'essai ne doivent pas dépasser 0^{gr},200 à 0^{gr},250 car même dans ces conditions les résultats de l'analyse sont très exacts.

Pour les corps facilement combustibles, la durée d'une analyse ne demande pas plus d'une heure, et pour les corps difficiles à brûler ce temps est légèrement augmenté, mais la combustion es

parfaite et les résultats beaucoup plus précis que ceux obtenus par les autres méthodes.

Nous avons eu de très bons résultats en opérant sur les diverses formes allotropiques du carbone, ainsi qu'avec les combinaisons organométalliques, les carbonates, les oxalates, les formiates, les sulfocarbonates, les ferrocyanures, les sulfocyanures, les corps polycarbonés, les alcaloïdes, les glucosides et leurs combinaisons avec les sels d'or ou de platine.

Ajoutons que la calcination et l'oxydation de l'oxyde de cuivre peuvent se faire dans l'appareil même en continuant de chauffer et le faire passer un courant rapide de gaz oxydant, air ou oxygène, après avoir eu soin de retirer les tubes à absorption.

Pour les substances liquides, le mode opératoire est le même. Seulement la matière est pesée dans une petite ampoule que l'on brise après l'avoir placée au fond de l'appareil.

Pour l'analyse des liquides volatils nous conseillons comme plus exact le procédé suivant : la substance à analyser est placée dans un tube-ampoule terminé à ses deux extrémités par un robinet de verre. On pèse l'ampoule vide d'abord puis contenant la matière à doser, après avoir fermé les robinets ; la différence des deux pesées successives donne le poids de la substance.

On dispose alors l'appareil comme précédemment et on le relie au tube-ampoule au moyen d'un tube en caoutchouc ; par l'autre extrémité on fait arriver de la même manière un courant d'oxygène pur et sec que l'on a surchauffé en le faisant passer dans un tube porté au rouge.

L'oxyde de cuivre étant porté dans toute sa masse au rouge vif, et les tubes absorbeurs étant en place, on ouvre les robinets du tube-ampoule de façon que la vapeur du liquide à analyser, mélangée d'oxygène, arrive lentement au contact de l'oxyde de cuivre chauffé. Quand la totalité de la substance a disparu, on laisse refroidir en continuant à faire passer l'oxygène. Dans ces conditions, la combustion est très rapide et les résultats très exacts ; néanmoins, il faut beaucoup de précautions dans cette opération, particulièrement en ce qui concerne le chauffage de l'appareil qui doit être très intense, tandis qu'au contraire le courant d'oxygène doit être très lent.

Les substances gazeuses liquéfiées peuvent être dosées de la même façon en remplaçant l'oxygène chauffé par le même gaz à la température ambiante et le tube-ampoule à robinets par un tube scellé et étiré aux deux extrémités. La marche de l'opé-

ration est la même, il faut avoir soin cependant d'ouvrir d'abord l'extrémité qui se trouve en communication avec l'appareil combustion.

Nous avons ainsi pu doser des corps très volatils, l'éther, le benzène, l'acétone, l'aldéhyde.

La combustion des corps gazeux s'effectue en faisant passer dans notre appareil disposé comme plus haut, un volume connu de gaz mesuré dans un gazomètre à mercure.

Pour les substances azotées, on place au-dessus de la colonne d'oxyde de cuivre sur une hauteur d'environ 5 centimètres, de la tournure ou de la toile métallique de cuivre calcinée puis réduite dans un courant d'hydrogène pur et sec. Dans ces conditions nous avons dosé le carbone et l'hydrogène non seulement dans des combinaisons contenant plusieurs atomes d'azote, mais encore dans les azotites et azotates d'alcaloïdes ou d'autres bases azotées.

Les combustions se font de la même manière avec les substances contenant des halogènes, du soufre, du phosphore, de l'arsenic seulement au lieu d'oxyde de cuivre seul, on emploie un mélange de 3 parties d'oxyde de cuivre et de 1 partie de chromate de plomb fondu et pulvérisé grossièrement.

Quant avec les éléments mentionnés ci-dessus il y a aussi de l'azote, on se sert du même mélange, en lui superposant une colonne de cuivre métallique réduite. Les résultats obtenus sont très précis et nous avons dosé de cette manière le chloroforme, les chlorures d'éthyle et de méthyle, le sulfonal, etc.

Notre appareil peut aussi servir à doser l'azote, soit à l'état libre soit à l'état d'ammoniaque, d'après les méthodes de Dumas ou de Will et Warrentrap.

C'est toujours le cuivre métallique qui sert à décomposer les oxydes de l'azote en azote libre qu'on chasse par un courant de gaz carbonique et qu'on recueille à la manière ordinaire.

La transformation de l'azote en ammoniac se fait par fusion de la substance avec la soude ou la chaux sodée ; l'opération se fait dans un creuset d'argent que l'on dispose au fond de notre appareil et qu'on chauffe modérément, puis on chasse l'ammoniac par un courant d'hydrogène bien purifié. On termine par un dosage acidimétrique ordinaire.

En résumé, l'appareil que nous présentons aujourd'hui à la Société chimique est d'une application générale, il épargne une grande perte de temps et donne des résultats très exacts. Dans ces

conditions, nous espérons qu'il pourra rendre quelques services dans les laboratoires de chimie organique.

(Travail fait au laboratoire de pharmacie chimique de l'École de Pharmacie de Paris.)

N° 155. — Etude sur la teinture des fibres animales par les matières colorantes acides; par M. P. SISLEY.

Dans un précédent travail (1) j'ai démontré que certains dissolvants non miscibles à l'eau, dénués de fonctions acides, étaient capables de donner avec les solutions neutres ou faiblement alcalinisées des bases carbinoliques analogues à la rosaniline des phénomènes de coloration qui rappellent, d'une manière frappante, la manière de se comporter des fibres animales vis-à-vis de ces solutions.

J'ai, d'autre part, montré que l'alcool amylique produisait les mêmes effets que la fibre de soie lorsqu'on traitait par ce dissolvant une solution acidulée d'orangé 3 ou de bleu carmin (3). M. Prud'homme (2) a donné une explication de ce phénomène, que j'ai vérifiée et confirmée en préparant les acides libres de ces deux colorants (4). M. C. Gillet a, depuis, signalé des phénomènes analogues avec divers colorants (5).

Ces deux expériences démontrent que des corps dénués de tout groupement salifiable peuvent provoquer des réactions analogues à celles que donnent les fibres animales. Ce fait enlève tout caractère probant aux expériences de Jacquemin et de Nietzki qui jusqu'à ces derniers temps étaient les plus solides arguments que l'on pouvait évoquer en faveur de la théorie de la *salification* en teinture.

Est-ce à dire pour cela que les forces chimiques n'entrent pas en jeu, pour une certaine part, dans le phénomène de la teinture ? Je n'ai jamais voulu dire cela et dans mon premier article, en faisant comme Witt un rapprochement entre l'extraction des matières colorantes par les fibres et les dissolvants non miscibles à l'eau, j'avais soin d'indiquer que tout ce que nous connaissons sur le phénomène de la dissolution nous autorise au contraire à penser que les forces chimiques y jouent un certain rôle.

(1) *R. G. M. C.*, 1900, p. 113, 180, 210 et 251; *Bull. Soc. chim.*, 1900, p. 865.

(2) *R. G. M. C.*, 1900, p. 115.

(3) *Ibid.*, p. 157.

(4) *Ibid.*, p. 182.

(5) *Ibid.*, p. 184.

De prime abord, il peut paraître hardi d'assimiler un solide comme la fibre à un liquide comme le dissolvant non miscible cependant, si nous voulons bien considérer que l'extraction d'un corps de sa solution, par un dissolvant non miscible, ne se fait qu si nous divisons ce liquide par agitation, la différence d'état physique devient négligeable au point de vue de l'effet. Rien ne ressemble, par exemple, plus à une émulsion (corps liquide), qu'un précipité tenu en suspension (corps solide). Dans les deux cas fibre ou dissolvant, on a affaire à deux corps se caractérisant par le fait qu'ils offrent tous deux une grande surface aux actions physiques ou chimiques.

La théorie de la teinture par dissolution se réduit donc pour moi en ceci : la fibre, d'une part; le dissolvant, de l'autre, mis en présence de solutions aqueuses de matières colorantes, se comportent d'une façon analogue en provoquant la formation de phénomènes physiques et chimiques de même nature.

Ceci étant posé il m'a paru indispensable d'examiner de quelle façon les dissolvants, corps de constitution simple dont les fonctions chimiques nous sont sûrement connues, se comportent vis à vis des solutions aqueuses de matières colorantes, et de comparer ces résultats à ceux que donnent les fibres textiles, corps dont les fonctions chimiques et la constitution sont encore loin d'être élucidées.

Dans ce premier travail j'examinerai la manière de se comporter de la fibre de soie, d'une part, et des divers dissolvants neutres, de l'autre, vis-à-vis des solutions aqueuses des matières colorantes acides.

Les lois qui régissent l'extraction des corps dissous par des dissolvants non miscibles ont été étudiées par Berthelot et Jungfleisch (1) qui, à la suite de nombreuses expériences, en ont déduit la loi des coefficients de partage qui peut se résumer en ceci :

Un corps mis en présence de deux dissolvants, dans chacun desquels il peut se dissoudre séparément, ne se dissout jamais en *totalité* dans l'un d'eux à l'exclusion de l'autre, quelle que soit la grandeur de la solubilité du dit corps dans l'un des dissolvants : quel que soit l'excès de volume de ce dissolvant, le corps soluble se partage toujours entre les deux dissolvants suivant une *relation simple*.

Le partage étant accompli et les deux liqueurs parvenues à

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1872.

en état définitif, *les quantités dissoutes par un même volume des deux liqueurs sont entre elles dans un rapport constant.*

Il en résulte que ce coefficient de partage est indépendant des volumes relatifs des deux dissolvants; il varierait cependant avec la concentration en suivant une progression lente, et serait également influencé par la température.

M. Berthelot explique l'existence de ce coefficient de partage constant par une théorie pour laquelle nous renvoyons au mémoire original, dont nous extrayerons cependant les observations suivantes :

Si l'on compare ce coefficient de partage avec les solubilités propres des corps dans chacun des dissolvants envisagés séparément, on constate que le dissolvant dans lequel le corps est le plus soluble isolément est aussi celui qui en prend, à volume égal, la plus forte proportion.

D'autre part, la dilution dans la plupart des cas exalte l'influence du dissolvant dans lequel le corps est le plus soluble; cependant, M. Berthelot a observé une exception pour le système acide succinique, eau éther.

Depuis les travaux de Berthelot, qui datent de trente ans, nos connaissances sur le phénomène de la dissolution ont fait de grands progrès, et cette question des coefficients de partage a été l'objet de plusieurs travaux, entre autres ceux de Nernst (1) qui admet que lorsque le coefficient de partage d'un corps entre deux dissolvants est constant et indépendant de la concentration, le poids moléculaire de la matière dissoute est le même dans les deux milieux.

Le coefficient de partage des matières colorantes entre leurs divers dissolvants non miscibles n'a, jusqu'à ce jour, à ma connaissance du moins, été l'objet d'aucun travail. Cette étude méritait cependant d'être faite et devait, par comparaison à ce qui se passe avec les fibres, donner des résultats intéressants. Au point de vue expérimental, elle est d'une simplicité beaucoup plus grande qu'en ce qui concerne les corps non colorés, de simples essais colorimétriques se substituant à des mesures pondérales ou à des titrages plus ou moins compliqués.

Les essais colorimétriques donnent avec les solutions diluées des approximations très grandes, alors que les mesures pondérales ne donnent plus rien. C'est ainsi qu'un observateur exercé peut évaluer à 3 ou 4 0/0 près la richesse d'une solution d'acide

(1) *Chimie théorique*, p. 412.

picrique à 1 centigramme par litre. Cette sensibilité m'a permis de reconnaître des faits qui avec les corps non colorés auraient passé tout à fait inaperçus.

Dans tous mes essais le mode opératoire a été le suivant : Les solutions de matières colorantes à divers degrés de concentration ont été agitées avec des volumes variables de dissolvants non miscibles ou peu solubles dans l'eau. L'opération se faisait dans des éprouvettes calibrées et graduées de 250 cc. bouchées à l'émeri; on agitait pendant un temps suffisant pour que le partage soit complet et maintenait la température constante en plongeant les éprouvettes, après chaque agitation violente, dans un grand volume d'eau à température constante. En général, au bout de trois quarts d'heure d'agitation le partage était complet; on laissait l'émulsion produite se réduire d'elle-même, de façon à lire le volume des deux liquides, dans le cas de dissolvants légèrement solubles : alcool amylique, éther. Dans le cas de dissolvants totalement insolubles il est plus court de détruire l'émulsion par filtration, ce qui, j'en suis assuré, est sans inconvénient.

Pour la détermination des quantités dissoutes, on a fait des titrages colorimétriques dans les deux liqueurs et, toutes les fois que cela a été possible, on a complété ces essais par l'évaporation d'un des dissolvants et la pesée directe de la matière colorante; on obtenait ainsi un double contrôle, et j'estime que les résultats indiqués sont justes à 3 ou 4 0/0 près.

Je me suis servi de réactifs dont la pureté a été contrôlée et de matières colorantes chimiquement pures, dont je connaissais la formule et la constitution.

J'ai, d'autre part, déterminé aussi exactement que possible les solubilités respectives des colorants dans les divers solvants employés.

Des nombreuses expériences que j'ai faites je citerai les suivantes :

I. — *Solubilité de l'acide picrique pur dans les divers dissolvants à la température de 20°.*

	100 p. en poids du dissolvant saturé renferment.	1 litre de sol. saturée renferme à 20°.	Rapport de la solubilité, l'eau prise pour unité.
Eau	1,429 ^{gr}	14,09 ^{gr}	1,00
Eau acidulée à 5 ^{gr} H ² SO ⁴ par lit.	0,614	6,11	0,43
Ether pur.....	5,0	37,00	3,56
Toluène pur.....	12	102,80	8,60
Alcool amylique pur.....		17,55	1,49

On remarque que les solutions d'acide picrique dans les divers dissolvants ne possèdent pas, à teneur égale, la même coloration. C'est ainsi que la solution dans le toluène anhydre est peu colorée et possède un dichroïsme marqué que ne possède pas celle dans l'eau qui, à teneur égale, est de beaucoup la plus colorée. La solution dans la ligroïne est presque incolore; si l'on agite cette dissolution incolore avec de l'eau, on voit immédiatement l'eau se colorer en jaune. Ces phénomènes avaient été déjà signalés par Marekwald (1) qui les attribue à la dissociation électrolytique; suivant lui l'acide picrique serait à peu près incolore, alors que seul l'ion $C^6H^2(AzO^2)^3O$ serait coloré, ce qui expliquerait que les liquides non dissociants, comme la ligroïne, donnent des solutions incolores.

Ces différences de coloration sont à rapprocher de celles que l'on observe avec l'iode et ses divers dissolvants, et celles que j'ai déjà signalées pour la rhodamine B (2), en réponse aux objections que Georgewics croyait pouvoir opposer à l'hypothèse de Witt.

Sans vouloir entrer dans l'explication de ces phénomènes, il est cependant permis de supposer que ces divers corps ne se trouvent pas sous le même état dans leurs divers dissolvants, qu'ils se trouvent décomposés en leurs ions, sous forme de molécules plus complexes, ou même qu'ils contractent des combinaisons moléculaires partielles avec le dissolvant, ce que certaines de mes expériences semble confirmer.

II. — Acide picrique, eau, toluène, à la température de 20°.

	Volume final de la liqueur.		Proportion d'acide picrique resté en solution dans 100 cc. de la solution.		Coefficient de partage.
	Eau.	Toluène.	Eau. gr	Toluène. gr	
Sol. à 10 gr. par lit.	100 ^{cc}	25 ^{cc}	0,485	2,060	1 : 4,02
	100	100	0,275	0,725	1 : 2,63
	50	100	0,204	0,898	1 : 4,40
Sol. à 3 gr. par lit.	100	25	0,214	0,343	1 : 1,60
	100	100	0,125	0,175	1 : 1,24
	50	100	0,104	0,248	1 : 2,38
Sol. à 1 gr. par lit.	100	25	0,082	0,071	1 : 1,15
	100	100	0,062	0,038	1 : 1,63
	50	100	0,053	0,073	1 : 0,72
Sol. à 0 ^{gr} ,1 par lit.	100	25	0,010	néant	0
	100	100	0,010	néant	0
	50	100	0,010	néant	0

1) *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 1128 et 2314.

(2) *R. G. M. C.*, 1900, p. 114.

En examinant ce tableau on se rend compte, à première vue qu'une loi aussi simple que celle énoncée par M. Berthelot n'est pas applicable dans le cas présent. Ce fait était à prévoir; nous avons vu, en effet, que les solutions dans le toluène et dans l'eau présentaient des colorations différentes, et si nous admettons comme explication l'une des hypothèses précédentes nous devons concevoir que si, par exemple, l'acide picrique en solution dans l'eau ne possède pas le même poids moléculaire que lorsqu'il est en dissolution dans le toluène, nous devons faire entrer ces deux facteurs inconnus dans l'établissement de la formule.

Le tableau précédent nous montre, en effet, que le coefficient de partage n'est pas indépendant de la masse. Il est, en outre, très remarquable de voir le toluène qui, à volume égal, dissout huit fois et demie plus d'acide picrique que l'eau, extraire de moins en moins de ce corps, à mesure que la solution aqueuse devient plus diluée; à tel point qu'avec une solution à 0^{gr},1 par litre, quel que soit le volume de toluène ajouté, on ne peut plus extraire trace d'acide picrique.

On peut renverser l'expérience et, en partant d'une solution de toluène de concentration connue, lui extraire la totalité de son acide picrique par addition d'une quantité d'eau telle que la solution aqueuse renferme moins de 0^{gr},1 d'acide picrique par litre.

On peut expliquer ce phénomène curieux en admettant que l'acide picrique en solution aqueuse subit la dissociation électrolytique qui devient complète à la dilution de 0^{gr},1 par litre, le toluène n'extrayant pas l'ion coloré; ou bien encore que l'acide picrique peut donner des combinaisons moléculaires avec l'eau et le toluène, chacun de ces dissolvants ayant sur ces combinaisons une action dissociante, l'eau dissociant plus facilement la combinaison acide picrique-toluène que le toluène la combinaison acide picrique-eau.

Ces deux hypothèses ne s'excluent pas, et des recherches que je poursuis actuellement m'ont démontré l'existence de semblables combinaisons.

L'expérience suivante prouve que le rapport des volumes étant le même, le coefficient de partage reste le même, que l'acide picrique soit préalablement dissous dans l'un ou l'autre des dissolvants, ce qui *a priori* semblait rationnel.

III.

	Volume final de la liqueur.		Proportion d'acide picrique resté en solution dans 100 cc.		Coefficient de partage.
	Eau.	Toluène.	Eau.	Toluène.	
1 gr. acide picrique {	100 ^{cc}	25 ^{cc}	^{gr} 0,485	^{gr} 2,06	1 : 4,02
dissous dans . . . {	100	25	0,485	2,06	1 : 4,02

L'expérience suivante a été faite dans le but de rechercher comment se comporterait, au point de vue de l'extraction, le toluène employé sous un même volume en une seule ou en plusieurs fois. Les résultats obtenus sont différents, ce que laissaient prévoir les considérations précédentes.

IV.

	Volume final de la liqueur.		Proportion d'acide picrique resté en solution dans 100 cc.		Coefficient de partage.
	Eau.	Toluène.	Eau.	Toluène.	
Sol. à 10 gr. par lit. {	100 ^{cc}	50 ^{cc}	^{gr} 0,3758	^{gr} 1,2484	1 : 3,32
	100	25	0,4850	2,0600	1 : 4,24
Sol. à 4 ^{gr} ,85 par lit..	100	25	0,3091	0,8036	1 : 2,59

Au point de vue de l'extraction, il est donc plus avantageux d'employer le toluène en deux fois.

J'ai examiné si d'autres dissolvants neutres se comportaient comme le toluène, les expériences suivantes démontrent que les liquides essayés, éther et alcool amylique pur, se comportent absolument comme le toluène.

V. — *Acide picrique, eau, éther, à la température de 20°.*

	Volume final après partage.		Proportion d'acide picrique resté en solution dans 100 cc. de liqueur.		Coefficient de partage.
	Eau.	Ether.	Eau.	Ether.	
Sol. à 10 gr. par lit. {	108 ^{cc}	15 ^{cc}	^{gr} 0,678	^{gr} 1,785	1 : 3,79
	106	90	0,374	0,670	1 : 1,79
	54	93	0,285	0,372	1 : 1,34
Sol. à 1 gr. par lit..	106	90	0,0850	0,0110	1 : 0,129
Sol. à 0 ^{gr} ,1 par lit..	106	90	0,0105	0,00011	1 : 0,010
Sol. à 0 ^{gr} ,01 par lit..	106	90	0,000952	néant	0

VI. — *Acide picrique, eau, alcool amylique, à la température de 20°.*

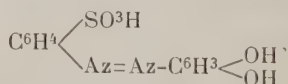
	Volume final après partage.		Proportion d'acide picrique resté en solution dans 100 cc. de liqueur.		Coefficient de partage.
	Eau.	Alcool amylique.	Eau.	Alcool amylique.	
Sol. à 10 gr. par lit.	100 ^{cc}	25 ^{cc}	^{gr} 0,551	^{gr} 1,796	1 : 3,06
	100	100	0,323	0,677	1 : 2,09
	50	100	0,260	0,370	1 : 1,42
Sol. à 1 gr. par lit..	100	100	0,05824	0,04176	1 : 0,71
Sol. à 0 ^{gr} ,1 par lit..	100	100	0,00908	0,00092	1 : 0,101
Sol. à 0 ^{gr} ,01 par lit..	100	100	0,001	néant	0

Dans ces deux exemples, on voit que le coefficient de partage est encore soumis à l'action de masse et que, quelle que soit la solubilité propre de l'acide picrique dans l'éther ou l'alcool amylique, il est un point de dilution où ces corps n'extraient plus d'acide picrique à la solution aqueuse.

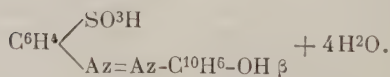
Il était intéressant de voir si des matières colorantes de constitution différente, se comporteraient comme l'acide picrique.

Je me suis adressé pour cela à divers acides sulfoniques colorants dont j'ai décrit précédemment la préparation (1). Ces colorants à l'état de pureté parfaite et exempts de toute trace d'acide minéral, ont été soumis aux mêmes expériences que l'acide picrique.

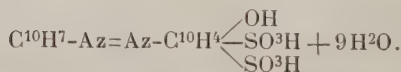
N° 1.

Acide libre de la chrysoïne.

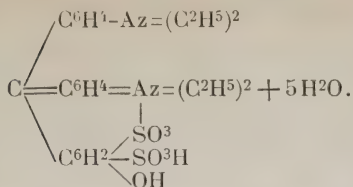
N° 2.

Acide libre de l'orangé-2.

N° 3.

Acide libre du ponceau cristallisé.(1) *Bull. Soc. chim.*, 1901, p. 862; *R. G. M. C.*, 1901, p. 261, et 1902, p.

N° 4.

Acide libre du bleu carmin surfin.

Toutes ces matières colorantes se comportent comme l'acide picrique, et cette propriété semble commune à toutes les matières colorantes acides.

Je citerai à titre d'exemple mes expériences avec l'acide libre du ponceau cristallisé.

VII. — *Solubilité de l'acide libre du ponceau cristallisé dans les divers dissolvants à 23°.*

1 litre d'eau dissout.....	209, ^{gr} 6
Acide sulfurique à 5 gr. par litre.....	180,0
Alcool amylique pur.....	73,4
Éther pur.....	néant
Eau saturé d'alcool amylique	195,0

VIII. — *Acide du ponceau cristallisé, eau, alcool amylique, à 18°.*

	Volume final de la liqueur.		Proportion de colorant resté en solution dans 100 cc. de liqueur.		Coefficient de partage.
	Eau.	Alcool amylique.	Eau.	Alcool amylique.	
Sol. à 100 gr. par lit..	100 ^{cc}	100 ^{cc}	7, ^{gr} 12	2, ^{gr} 88	1 : 0,404
Sol. à 10 gr. par lit. {	100	50	0,9141	0,1718	1 : 0,187
	50	100	0,7900	0,1050	1 : 0,132
Sol. à 1 gr. par lit..	100	100	0,0737	0,0263	1 : 0,356
Sol. à 0 ^{gr} ,1 par lit..	100	100	0,01	néant	0
Sol. à 0 ^{gr} ,01 par lit..	100	100	0,001	néant	0

En résumé, on voit que, contrairement aux lois des coefficients de partage, lorsqu'il s'agit de matières colorantes acides extractibles par des dissolvants non miscibles à l'eau, l'influence de la masse du dissolvant joue un rôle important. D'autre part, le coefficient de partage n'est nullement en rapport avec la solubilité propre de la couleur, dans les deux dissolvants pris isolément. Enfin, lorsqu'il s'agit de solutions aqueuses, il est un point de dilution où quelle que soit la grandeur de la solubilité du colorant dans le dissolvant non miscible, et quelque soit la masse de ce

dissolvant, il ne peut extraire aucune portion de matière colorante à la solution aqueuse.

La concentration de la solution aqueuse augmentant, toutes choses égales d'ailleurs, la proportion extraite par le dissolvant non miscible va en augmentant pour tendre vers une limite qui est assez éloignée de la solubilité propre de la couleur dans le dissolvant employé seul.

Ces résultats semblaient de prime abord en contradiction avec ce que l'on sait de la teinture des fibres animales avec les colorants acides. Tous les praticiens savent, en effet, que contrairement à ce qui est enseigné par Witt, il est un point de dilution du bain de teinture où il n'y a plus partage entre la fibre et le bain, mais extraction totale de la couleur par la fibre ; ceci a lieu lorsqu'on emploie une très petite quantité de matière colorante par rapport à la fibre.

En examinant la question de plus près, on remarque que ce phénomène n'a lieu que lorsqu'on opère la teinture en présence d'un acide.

L'action favorable qu'exercent les acides sur l'épuisement des matières colorantes acides, a fait l'objet de nombreuses interprétations. Ceux qui voulaient voir dans la teinture le résultat de la salification des groupements basiques de la fibre par la matière colorante acide, admettaient que l'addition d'acide avait pour but de mettre en liberté l'acide libre du colorant, la fibre n'étant pas une base assez puissante pour déplacer la soude combinée aux groupements acides de la matière colorante. C'est ce qui est enseigné encore dans tous les ouvrages traitant les matières colorantes (1).

Knecht (2) avait cependant montré le premier que, si l'on teint de la laine avec le sel de sodium du ponceau cristallisé additionné de la quantité théorique d'acide sulfurique nécessaire à la décomposition du sel, la teinture ne se faisait pas mieux que si l'on employait le sel de sodium seul, l'épuisement du bain ne s'obtenant que par addition d'un excès d'acidé.

J'avais déjà, en 1896, indiqué que les acides sulfoniques des colorants du triphénylméthane ne teignent guère mieux la laine en bain neutre que leurs sels alcalins (3).

(1) Voir NIETZKI, *Chimie des matières colorantes organiques*, édition française, 1901, p. 5.

(2) *Journ. of the Society of Dyers and Colourists*, 1888, p. 107.

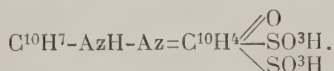
(3) A. SEYEWETZ et P. SISLEY, *Chimie des matières colorantes artificielles*, p. 11.

Enfin, en 1898, M. A. W. Hallit dans un très intéressant travail sur la teinture de la laine, remarqua le même phénomène avec les acides libres des écarlates 2R et de l'orangé G, qui avaient été préparés par M. Turner de la maison Read Holliday et Sons (1).

Ces phénomènes étaient en contradiction avec la théorie de la teinture par salification; on sait, en effet, que la laine absorbe énergiquement les acides minéraux et, si l'on interprète ce phénomène comme le résultat de la salification des groupements basiques de la fibre par l'acide minéral, on doit admettre que le pouvoir acide de la fibre se trouve exalté. On ne s'explique plus alors pourquoi en pratique, plus le caractère acide du colorant est prononcé, plus on est obligé d'ajouter d'acide au bain de teinture pour obtenir une nuance nourrie.

M. C. Gillet (2), qui est un partisan de la théorie de la salification, pour expliquer ce phénomène tourna la difficulté en considérant les colorants oxyazoïques sulfonés, tels que le ponceau cristallisé, non plus comme des couleurs acides, mais comme des couleurs basiques faibles.

Ceci était permis en admettant pour le colorant la formule possible d'une hydrazone.



L'action favorable de l'acide dans les bains de teinture s'expliquait alors, en admettant qu'il neutralisait les groupements basiques de la fibre, la combinaison s'effectuant alors entre les groupements acides de la fibre et le groupement — AzH — du colorant.

Cette ingénieuse explication qui a été déjà critiquée par M. Prud'homme (3) ne peut cependant résister à l'examen des faits. J'ai, en effet, montré depuis que les acides libres des colorants oxyazoïques sulfonés sont des acides d'une grande énergie, capables de décomposer en solution les sels alcalins des acides minéraux (4), et s'il devait y avoir salification dans le phénomène de la teinture, il semblerait curieux que des acides aussi énergiques jouent vis-à-vis de la fibre le rôle de bases.

D'autre part, si l'explication de M. Gillet peut convenir, à la rigueur, aux colorants oxyazoïques, elle ne s'applique plus aux matières colorantes acides de constitution différente, qui se com-

(1) *Journ. of Dyers and Colourists*, 1899, p. 30.

(2) *R. G. M. C.*, 1900, p. 183 et 305.

(3) *R. G. M. C.*, 1900, p. 190.

(4) *Bull. Soc. chim.*, 1901, p. 862-877; *R. G. M. C.*, 1902, p. 57.

portent absolument de la même manière, je ne citerai qu'à titre d'exemple l'acide picrique, l'acide indigosulfonique.

Le rôle des acides restait donc inexpliqué; c'est pourquoi il m'a paru intéressant de rechercher si dans le cas de l'extraction des matières colorantes en solution aqueuse au moyen de dissolvants non miscibles à l'eau, l'addition d'un acide ne produirait pas des phénomènes analogues.

Dans ce but, j'ai fait une série d'expériences comparatives avec les dissolvants d'une part, et la soie de l'autre : 1° en liqueur neutre ; 2° en liqueur acide.

La soie était parfaitement bien décreusée, rincée à l'eau et épuisée à l'alcool neutre.

Dans un flacon bouché à l'émeri, à large goulot, on introduisait la solution aqueuse de la matière colorante puis la soie, on bouchait et agitait immédiatement très vivement. Ce mode d'opérer permet d'obtenir même en nuance claire des teintures à peu près unies. Les flacons maintenus à température constante étaient agités fréquemment jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, ce qui nécessite environ 8 heures à froid.

En se servant de dissolvants, on opérant avec les mêmes poids et les mêmes volumes exactement dans les mêmes conditions.

Dans tous les essais on a employé 40 cc. d'eau et 2 gr. de soie ou du dissolvant non miscible, dans le cas de l'alcool amylique, lequel est légèrement soluble dans l'eau, on se servait d'eau saturée d'alcool amylique.

Les teintures et extractions ont été effectuées à froid : 1° en liqueur neutre ; 2° en liqueur acidulée par H^2SO^4 à 5 gr. par litre.

Des nombreuses expériences que j'ai effectuées, je ne citerai que celles exécutées avec l'acide picrique.

Extraction de l'acide picrique de ses solutions aqueuses par la soie, le toluène, l'alcool amylique.

		Quantum 0/0 resté dans le bain.		
		Soie.	Alc. amylique.	Toluène.
Liquueur neutre.	Solution à 0gr001 0/0..	100.0	100.0	100.0
	— 0,01.....	83.6	98.4	100.0
	— 0,1.....	50.0	92.5	89.5
	— 0,5.....	67.2	86.9	88.1
	— 1,0.....	82.0	85.7	85.2
Liquueur acidulée à 5 gr. par lit. H^2SO^4	Solution à 0gr001 0/0..	néant	néant	3.0
	— 0,01.....	5.9	57.8	71.1
	— 0,1.....	12.3	71.3	67.4
	— 0,5.....	52.7	78.4	66.1

En remplaçant dans cette expérience l'acide picrique par l'acide libre de l'orangé 2 de la chrysoïne, du ponceau cristallisé, l'acide indigodisulfonique, l'acide libre du bleu carmin, on constate que la soie ou le dissolvant neutre qui, dans ce cas doit être l'alcool amylique, se comportent absolument de même en liqueur acidulée, et il est un point de dilution où il y a absorption totale par la soie ou le dissolvant non miscible; en liqueur neutre c'est le phénomène inverse qui a lieu.

La similitude d'action de la soie et des dissolvants neutres est tout à fait remarquable.

La teinture de la soie en bain acide diffère cependant de l'extraction des matières colorantes par les dissolvants non miscibles, en ce sens que la soie extrait non seulement la matière colorante mais une notable proportion d'acide minéral, alors que le dissolvant neutre n'extrait qu'une proportion infinitésimale d'acide.

M. Stépanor a montré que cette absorption d'acide par la laine variait avec la concentration et ne pouvait être envisagée comme le résultat de la salification des groupements basiques de la fibre (1).

En remplaçant les acides colorants employés dans mes expériences par leurs différents sels, j'ai remarqué des phénomènes absolument analogues. D'autre part, différents corps, tels que les sels neutres ou alcalins, jouent le même rôle que les acides en facilitant l'extraction de ces matières colorantes par la soie ou les dissolvants.

J'ai en outre vérifié que cette action favorable des acides et de certains sels neutres, sur l'extraction des matières colorantes acides par la soie ou les dissolvants, ne pouvait être entièrement attribuée à la diminution de solubilité que provoque l'addition de ces corps.

Je me suis assuré également que la matière colorante extraite de ses solutions acidulées, n'était nullement une combinaison d'addition acide de la matière colorante, mais qu'au contraire, la couleur extraite ne semblait en aucune façon modifiée.

Je crois que les phénomènes que je viens de relater peuvent s'expliquer, en admettant que l'addition des acides et des sels a pour but de favoriser la formation de combinaisons moléculaires entre la fibre ou le dissolvant et la matière colorante, en empêchant dans une certaine mesure l'action dissociante de l'eau sur ces combinaisons.

Cette théorie nouvelle de la teinture permettrait d'expliquer un

(1) *R. G. M. C.*, 1900, p. 246.

grand nombre de faits révélés par la pratique, tels par exemple, que l'influence favorable de la chaleur, du vaporisage sur la solidité des nuances; le démontage des fibres par divers dissolvants, etc... J'aurai du reste l'occasion de revenir sur ce sujet.

J'étudie, en effet, en ce moment l'action des acides et des dissolvants sur un certain nombre de combinaisons moléculaires définies, que j'ai réussi à préparer avec des colorants acides et leurs dissolvants neutres, et j'espère que la comparaison des résultats obtenus avec ceux donnés par les fibres teintées, éclairera d'un jour tout nouveau cette question si intéressante de la teinture.

J'étudie également l'extraction des matières colorantes basiques par les fibres animales et les dissolvants, et j'espère pouvoir publier bientôt les résultats de mes recherches en ce qui concerne les fibres végétales.

(Travail fait au laboratoire d'essais et de recherches de la maison Vulliod-Ancel et C^{ie}, teinturiers à Lyon.)

N° 156. — Mécanisme des variations chimiques chez la plante soumise à l'influence du nitrate de sodium; par MM. E. CHARABOT et A. HÉBERT.

Lorsque la plante vit dans des conditions de milieu favorables au développement de la fonction chlorophyllienne, l'éthérification tend, par cela même, à y devenir plus active. Or, la fonction chlorophyllienne accomplit dans l'organisme végétal une double mission : elle assure l'assimilation du carbone, elle permet l'évaporation de l'eau par les feuilles ou plus exactement par les organes verts. C'est probablement par son action favorable à l'élimination mécanique de l'eau que l'énergie chlorophyllienne, tendant à réduire les proportions d'eau dans les systèmes chimiques qui constituent le contenu cellulaire, contribue à accélérer les phénomènes de déshydratation et, en particulier, ceux qui ont pour effet la formation des éthers.

Mais nos récentes recherches, sur les modifications chimiques chez la plante soumise à l'influence du chlorure de sodium(1), permettent de penser que l'énergie chlorophyllienne n'est pas le seul facteur susceptible de régler la proportion d'eau contenue dans le

(1) E. CHARABOT et A. HÉBERT, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 27, p. 204. — Dans ce mémoire : p. 215, 2^e tableau, dernière colonne, au lieu de : diminution, lire : augmentation; p. 219, 2^e tableau, dernière colonne, au lieu de : 27.7, lire : 23.7; p. 221, tableau, 2^e colonne, au lieu de : 44.1 0/0, lire : 41.1 0/0.

végétal. Cette proportion dépend, en effet, non seulement de la quantité d'eau chlorovaporisée, mais aussi de la quantité d'eau absorbée ; et il y a lieu de comprendre, entr'autres influences favorables à l'éthérification, celles qui ont pour effet d'augmenter l'excès de la proportion d'eau vaporisée sur la proportion d'eau absorbée.

On sait que le chlorure de sodium réduit l'énergie chlorophyllienne (1), de sorte que l'on aurait pu s'attendre à ce qu'il gênât l'éthérification ; mais il paraît logique de déduire de nos expériences que la présence de ce sel dans le sol a ralenti l'absorption, plus encore que la chlorovaporisation ; dans ces conditions, la diminution de la quantité relative d'eau chez la plante a été accélérée. Il en est résulté une aptitude plus grande pour l'éthérification.

Le nitrate de sodium exerce sur la plante une influence favorable à la fonction chlorophyllienne et, partant, à la chlorovaporisation : soit alors que l'absorption se trouve réduite, soit qu'elle ne subisse aucune modification, soit enfin qu'elle n'éprouve qu'un accroissement moindre que la chlorovaporisation, nous constaterons que l'appauvrissement de la plante en eau sera favorisé, en même temps, d'ailleurs, que l'éthérification.

Devons-nous pour cela ériger, dès à présent, en doctrine que toute influence capable d'accélérer la diminution de la proportion d'eau chez la plante, favorisera en même temps la formation des éthers ? Nous n'hésitons pas à déclarer que rien ne nous y autorise et que l'on peut, au contraire, soupçonner l'existence d'autres facteurs modifiant la marche du phénomène, l'éthérification dépendant, par exemple, de l'acidité du milieu et, par conséquent, des conditions relatives à la production ou à la neutralisation des acides. Mais il est possible que ces divers facteurs, apparents ou latents, ne soient pas tous indépendants les uns des autres et qu'il suffise alors de constater le sens de la variation de l'un d'eux ou d'un certain nombre d'entre eux. Nous nous attacherons à projeter un peu de lumière sur ce point. D'ailleurs, en chimie biologique, comme dans tout domaine scientifique insuffisamment exploré, à mesure que le jour se fait des lacunes apparaissent, nombreuses, qu'il devient nécessaire de combler. Aussi, avons-nous entrepris de nouvelles recherches en vue d'établir, d'une façon suffisamment précise et générale, l'influence du milieu extérieur sur les phénomènes de synthèse végétale qui nous occupent.

(1) GRIFFON, *Ann. Sc. nat., Bot.*, 8^e série, t. 10, p. 1.

Dans ce mémoire nous étudierons les effets du *nitrate de sodium* chez la menthe poivrée, et, pour faciliter la comparaison des résultats, nous n'apporterons aucun changement à la disposition adoptée lors de l'exposé de nos précédentes recherches.

I. — Conditions de culture.

Les conditions de culture, la composition du sol et les dates des prélèvements de plantes destinées à l'analyse sont celles indiquées dans notre précédent mémoire (1); nous n'aurons donc à nous occuper ici que des coupes effectuées en vue de l'étude de l'évolution des composés terpéniques. On remarquera que les produits extraits des plantes cultivées normalement seront ici les mêmes que ceux auxquels nous avons comparé les huiles essentielles élaborées par les plantes cultivées au chlorure de sodium.

18 juillet. — Nous rappelons que les inflorescences étaient nettement dessinées et que les fleurs n'étaient pas encore entièrement épanouies. Nous avons coupé 4 rangées de plantes *cultivées normalement*, pesant 14 kilogr., qui ont donné 23^{gr},47 d'essence (rendement 0,1676 0/0).

24 juillet. — Floraison abondante. Deux rangées *cultivées normalement* ont donné 11^{kg},5 de plantes et celles-ci 23^{gr},42 d'essence (rendement 0,2036 0/0). Deux rangées *cultivées au nitrate de sodium* renfermaient 11^{kg},5 de plantes qui ont fourni 23^{gr},18 d'essence (rendement 0,2017 0/0).

20 août. — Maturité complète. Pour pouvoir comparer les essences contenues dans les organes chlorophylliens, nous avons éliminé les inflorescences et les parties inférieures violacées des tiges. Une rangée *cultivée normalement*, pesant 6 kilogr., a fourni 3 kilogr. de matériaux chlorophylliens, desquels nous avons retiré 0^{gr},921 d'essence (rendement 0,033 0/0). Une rangée et demie, *cultivée au nitrate de sodium*, pesait 8^{kg},5 et a donné 4 kilogr. de matériaux chlorophylliens, contenant 1^{gr},867 d'essence (rendement 0,047 0/0).

16 septembre. — Après la chute des pétales et la dessiccation partielle des inflorescences. Neuf rangées *cultivées normalement* ont fourni 34^{kg},9 de plantes et 114 gr. d'essence (rendement 0,355 0/0). Une rangée et demie *cultivée au nitrate de sodium* a donné 7 kilogr. de plantes et 20^{gr},2 d'essence (rendement 0,289 0/0).

(1) E. CHARABOT et A. HÉBERT, *loc. cit.*

18 mai 1901.

	POIDS PAR PIED.					PROPORTIONS RAPPORTÉES à 100 parties des divers organes frais.					PROPORTIONS des divers organes rapportées à 100 p. de plante	
	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	fraîche.	sèche.
	gr	gr	gr	gr	gr	100.00	23.49	7.53	76.51	43.96	100.00	24.84
Racines.....	0,690	0,162	0,052	0,528	0,410	100.00	23.49	7.53	76.51	43.96	100.00	24.84
Tiges.....	0,860	0,113	0,022	0,747	0,091	100.00	43.44	2.56	86.86	40.58	23.41	47.33
Feuilles.....	2,470	0,377	0,081	1,793	0,296	100.00	47.34	3.73	82.66	43.61	58.34	57.83
Plante entière.....	3,720	0,652	0,155	3,068	0,497	100.00	47.52	4.47	82.48	43.35	100.00	100.00

23 mai 1901.

	POIDS PAR PIED.					PROPORTIONS RAPPORTÉES à 100 parties des divers organes frais.					PROPORTIONS des divers organes rapportées à 100 p. de plante	
	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	fraîche.	sèche.
	gr	gr	gr	gr	gr	100.00	27.70	7.15	72.30	20.55	25.2	33.14
Racines.....	2,545	0,705	0,182	1,840	0,523	100.00	27.70	7.15	72.30	20.55	25.2	33.14
Tiges.....	2,845	0,415	0,075	2,430	0,340	100.00	44.58	2.64	85.42	41.94	28.1	49.51
Feuilles.....	4,710	4,007	0,265	3,703	0,742	100.00	24.38	5.62	78.62	45.76	46.6	47.35
Plante entière.....	10,100	2,127	0,522	7,973	1,605	100.00	21.05	5.46	78.95	45.89	100.00	100.00

1^{er} juin 1901 (avant la floraison).

	POIDS PAR PIED.					PROPORTIONS RAPPORTÉES à 100 parties des divers organes frais.					PROPORTIONS des divers organes rapportées à 100 p. de plante	
	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	fraîche.	sèche.
1. Culture normale.												
Racines.....	gr 2,090	gr 0,708	gr 0,190	gr 1,382	gr 0,318	100.00	33.87	9.99	63.13	23.88	15.81	26.88
Tiges.....	3,440	0,445	0,067	2,695	0,378	100.00	14.27	2.13	85.73	42.14	23.75	46.90
Feuilles.....	7,990	1,480	0,255	6,510	1,225	100.00	48.52	3.19	81.48	45.33	60.43	56.22
Plante entière.....	13,220	2,633	0,512	10,587	2,421	100.00	49.91	3.89	80.09	46.01	100.00	100.00
2. Culture au nitrate de sodium.												
Racines.....	3,330	1,030	0,270	2,300	0,760	100.00	30.93	8.10	69.07	22.83	49.69	28.77
Tiges.....	4,440	0,670	0,085	3,470	0,585	100.00	46.18	2.05	83.82	14.43	24.48	48.71
Feuilles.....	9,440	1,880	0,285	7,560	1,595	100.00	19.91	3.01	80.09	46.90	55.82	52.52
Plante entière.....	16,910	3,380	0,640	13,330	2,940	100.00	21.17	3.78	78.83	17.39	100.00	100.00

	POIDS PAR PIED.				PROPORTIONS RAPPORTÉES à 100 parties des divers organes frais.				PROPORTIONS des divers organes rapportées à 100 p. de plante			
	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	fraîche.	sèche.
1. Culture normale.												
Racines.....	29,5 ^{gr}	6,6 ^{gr}	2,632 ^{gr}	22,9 ^{gr}	3,948 ^{gr}	100,0	22,4	8,98	77,6	13,42	24,2	24,6
Tiges.....	37,0	9,0	0,860	28,0	8,140	100,0	24,3	2,32	75,7	21,98	30,3	33,6
Feuilles.....	25,5	5,4	0,850	20,4	4,250	100,0	20,0	3,33	80,0	46,67	20,9	49,9
Inflorescences.....	30,0	6,4	0,840	23,9	5,260	100,0	20,3	2,80	79,7	17,50	24,6	22,8
Plante entière.....	122,0	26,8	5,202	95,2	21,398	100,0	21,9	4,26	78,1	47,64	100,0	100,0
2. Culture au nitrate de sodium.												
Racines.....	29,0	7,0	2,625	22,0	4,375	100,0	24,1	9,05	75,9	15,05	16,8	49,5
Tiges.....	72,5	16,5	1,430	56,0	15,070	100,0	22,7	1,97	77,3	20,78	41,6	46,0
Feuilles.....	37,0	5,8	1,465	31,2	4,635	100,0	45,7	3,45	84,3	42,55	21,5	46,2
Inflorescences.....	34,5	6,5	0,925	28,0	5,575	100,0	48,8	2,68	81,2	46,42	20,0	48,3
Plante entière....	173,0	35,8	6,145	137,2	29,635	100,0	20,8	3,57	79,2	47,23	100,0	100,0

20 août 1901 (maturité complète).

	POIDS PAR PIED.					PROPORTIONS RAPPORTÉES à 100 parties des divers organes frais.					PROPORTIONS des divers organes rapportées à 100 p. de plante	
	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	fraîche.	sèche.
1. Culture normale.												
Racines.....	48,7 ^{gr}	4,4 ^{gr}	0,881 ^{gr}	14,6 ^{gr}	3,219 ^{gr}	100,0	21,9	4,76	78,1	17,14	17,9	43,6
Tiges.....	57,3	14,7	1,243	42,6	13,437	100,0	25,6	2,17	74,4	23,43	45,9	48,8
Feuilles.....	26,7	5,3	0,872	21,4	4,428	100,0	49,8	3,27	80,2	16,53	21,3	17,6
Inflorescences.....	22,3	6,0	0,602	16,3	5,398	100,0	26,9	2,70	73,1	24,20	17,9	20,0
Plante entière.....	125,0	30,4	3,598	94,9	26,502	100,0	24,0	2,88	76,0	21,12	100,0	100,0
2. Culture au nitrate de sodium.												
Racines.....	27,3	5,8	1,660	21,5	4,140	100,0	21,2	6,08	78,8	15,12	16,3	15,3
Tiges.....	70,0	18,7	1,530	51,3	17,170	100,0	26,6	2,19	73,4	24,41	41,9	49,3
Feuilles.....	36,7	7,4	1,455	29,3	6,245	100,0	20,1	3,45	79,9	16,95	21,8	11,6
Inflorescences.....	33,3	9,0	0,893	24,3	8,107	100,0	27,0	2,68	73,0	24,32	19,9	23,8
Plante entière.....	167,3	40,9	5,238	126,4	35,602	100,0	24,4	3,43	75,6	21,27	100,0	100,0

	POIDS PAR PIED.					PROPORTIONS RAPPORTÉES à 100 parties des divers organes frais.					PROPORTIONS des divers organes rapportées à 100 p. de plante	
	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	Matière fraîche.	Matière sèche.	Cendres.	Eau.	Matière organique.	fraîche.	sèche.
1. Culture normale.												
Racines.....	gr 22,5	gr 7,6	gr 1,415	gr 14,9	gr 6,485	100,0	33,8	4,95	66,2	28,85	23,9	25,7
Tiges.....	42,0	12,1	0,957	29,9	11,143	100,0	28,8	2,28	71,2	26,52	41,1	44,4
Feuilles.....	48,0	5,3	0,705	42,7	4,395	100,0	29,4	3,92	70,6	25,48	19,1	17,9
Inflorescences.....	11,5	4,5	0,485	7,0	4,015	100,0	39,4	4,21	60,9	31,89	12,2	12,0
Plante entière.....	94,0	29,5	3,262	64,5	26,238	100,0	31,3	3,47	68,7	27,83	100,0	100,0
2. Culture au nitrate de sodium.												
Racines.....	29,0	8,9	1,380	20,1	7,520	100,0	30,7	4,76	69,3	25,94	24,3	22,3
Tiges.....	61,0	19,0	1,310	42,0	17,690	100,0	31,1	2,45	68,9	28,95	51,2	47,6
Feuilles.....	13,5	4,9	0,695	8,6	4,205	100,0	36,3	5,45	63,7	31,45	11,3	12,2
Inflorescences.....	15,5	7,1	0,730	8,4	6,370	100,0	45,9	4,71	54,1	41,49	13,4	17,9
Plante entière.....	119,0	39,9	4,415	79,1	35,785	100,0	33,5	3,46	66,5	30,04	100,0	100,0

II. — *Marche générale de la végétation.*

Nous comparerons les plantes cultivées normalement à celles cultivées au moyen du nitrate de sodium. Les tableaux qui suivent font connaître, aux divers stades du développement des plantes, les poids des principaux organes, leur richesse en matière sèche, en cendres, en eau et en matière organique.

L'examen des nombres consignés dans ces tableaux conduit à des conclusions analogues à celles de notre précédente étude :

Que la plante soit cultivée normalement ou au nitrate de sodium, il y a au *début* de la végétation dans la plante fraîche, prédominance des feuilles et des tiges et, dans la plante sèche, prédominance des feuilles et des racines. La tige est à la fois la plus riche en eau et la plus pauvre en cendres et en matières organiques.

Au moment de la floraison et à la fin de la végétation, les tiges sont prédominantes dans la plante fraîche aussi bien que dans la plante sèche ; la proportion d'eau est alors maxima dans la feuille.

Les racines donnent à peu près constamment le plus de cendres ; à la fin de la végétation les différences que présentent à ce point de vue les racines et les inflorescences sont très faibles.

Il est à remarquer que, dans les trois genres de cultures que nous avons expérimentées (culture normale, culture au chlorure de sodium, culture au nitrate de sodium), la teneur centésimale des tiges en matières minérales ne subit pas de variation sensible pendant la végétation.

Si l'on examine la plante tout entière on voit : 1° que sa proportion centésimale de matière organique augmente, et cela d'une façon plus notable dans le cas de la culture normale ; 2° que la proportion centésimale d'eau diminue plus encore dans les plantes cultivées au nitrate de sodium que dans celles cultivées normalement. Nous rappelons que nous avons été amenés à formuler ces remarques analogues au sujet des plantes cultivées au chlorure de sodium.

A l'exemple de ce que nous avons fait dans notre dernier mémoire, mettons en évidence les deux phénomènes que voici : l'augmentation de la richesse en matière organique et diminution de la proportion relative d'humidité.

Donc ici encore, *chez la plante arrivée à un degré de développement convenable, la proportion relative d'eau diminue tandis que la proportion relative de matière organique augmente. Ces variations sont plus sensibles chez les plantes cultivées au nitrate de sodium que chez celles cultivées normalement.*

	AUGMENTATIONS SUCCESSIVES de la proportion centésimale de matière organique.			AUGMENTATION TOTALE de la proportion centésimale de matière organique.	
	Du 1 ^{er} juin au 3 août.	Du 3 août au 20 août.	Du 20 août au 16 sept.	Du 1 ^{er} juin au 16 sept.	Du 23 mai au 16 sept.
Culture normale....	1.63	3.48	6.71	11.82	11.94
Culture au nitrate de sodium	-0.16	4.04	8.77	12.65	14.15

	DIMINUTIONS SUCCESSIVES de la proportion centésimale d'eau:			DIMINUTION TOTALE de la proportion centésimale d'eau.	
	Du 1 ^{er} juin au 3 août.	Du 3 août au 20 août.	Du 20 août au 16 sept.	Du 1 ^{er} juin au 16 sept.	Du 23 mai au 16 sept.
Culture normale....	2.0	2.1	7.3	11.4	10.3
Culture au nitrate de sodium	-0.4	3.6	9.1	12.3	12.5

III. — Composition élémentaire de la plante aux divers stades de son développement.

Azote. — Les résultats du dosage de l'azote se trouvent rapportés dans le tableau ci-dessous : à un pied, à 1.000 de matière fraîche, à 1.000 de matière sèche et à 1.000 de matière organique :

	POIDS D'AZOTE par pied.	PROPORTION D'AZOTE POUR 1000		
		de matière fraîche.	de matière sèche.	de matière organique.
<i>3 août.</i>				
Culture normale.....	gr 0,2626	2.15	9.80	12.2
Culture au nitrate de sodium....	0,5463	3.17	13.26	18.4
<i>20 août.</i>				
Culture normale.....	0,3076	2.45	10.22	11.6
Culture au nitrate de sodium....	0,3926	2.34	9.60	11.0
<i>16 septembre.</i>				
Culture normale	0,2891	3.07	9.80	11.0
Culture au nitrate de sodium....	0,4916	4.13	12.32	13.7

La plante cultivée au nitrate de sodium est plus riche en azote que la plante cultivée normalement. Ce résultat est d'ailleurs bien celui qu'il était permis d'attendre.

Matières minérales. — Le dosage des matières minérales dans les cendres nous a donné les résultats que voici :

Proportion des matières minérales pour 1000 de cendres.

	3 AOÛT.		20 AOÛT.		16 SEPTEMBRE.	
	Culture normale.	Culture au AzO^3Na .	Culture normale.	Culture au AzO^3Na .	Culture normale.	Culture au AzO^3Na .
Chlore	24,7	35,6	50,5	53,4	41,6	34,6
Acide sulfurique (en SO^4H^2)....	32,0	32,0	37,0	50,4	43,7	35,3
Acide phosphorique (en P^2O^5) ..	29,9	31,4	50,5	46,4	41,1	40,8
Silice (en SiO^2).....	199,0	160,0	120,0	133,0	137,0	118,0
Chaux	149,2	210,8	199,9	190,9	213,3	188,1
Magnésie	32,0	32,0	24,0	22,0	20,0	20,0
Potasse.....	181,8	174,0	275,6	249,1	280,9	262,0
Soude	traces	18,3	17,6	traces	63,3	41,8
Oxyde de fer, alumine, etc. (par différence)	351,4	306,0	224,9	254,6	159,1	259,4

Nous sommes amenés à conclure que la composition minérale de la plante ne paraît pas subir de modification sensible du fait de l'addition de nitrate de sodium au sol. Ce résultat, encore que négatif, n'est pas dénué d'intérêt : il montre, en effet, que l'influence exercée par le milieu extérieur sur les phénomènes physiologiques qui s'accomplissent chez la plante peut être profonde sans que la composition minérale de celle-ci subisse, pour cela des modifications très apparentes.

Ces conclusions confirment du reste celles auxquelles a été conduit l'un de nous dans un travail publié en collaboration avec M. G. Truffaut (1). En cultivant des *Dracœna*, soit dans une terre normale sans addition d'engrais, soit dans la même terre avec addition des engrais réclamés par la composition de ces plantes on a constaté à l'analyse que la composition centésimale des sujets traités ou témoins était sensiblement identique; l'assimilation n'avait pas été modifiée au point de vue relatif, mais avait considérablement augmenté au point de vue absolu.

(1) A. HÉBERT et G. TRUFFAUT, Sur l'emploi des engrais en horticulture. *C. R.*, t. 126, p. 1831; *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 19, p. 644).

IV. — *Évolution des composés terpéniques.*

L'étude comparative de l'évolution des composés terpéniques, d'une part dans les plantes cultivées normalement, d'autre part dans les plantes cultivées au nitrate de sodium, présente un intérêt tout particulier. Elle peut permettre de discerner quelle est la nature des phénomènes chimiques qui sont favorisés ou entravés en même temps que sont affectés tels ou tels phénomènes physiologiques. Et c'est par de nombreuses observations analogues, en faisant varier les causes modificatrices, que nous espérons arriver à mettre en lumière les liens étroits qui relient ces deux ordres de phénomènes.

L'analyse des huiles essentielles extraites dans les conditions qui ont été précisées plus haut, nous a donné les résultats que nous allons exposer.

Pouvoir rotatoire. Éthers du menthol. — Nous rappelons que le dosage des éthers a été effectué avec des précautions telles que toute différence supérieure à 0,2 doit être considérée comme réelle.

	18 JUILL. 1901 Début de la floraison.	24 JUILLET 1901. Floraison.		20 AOÛT 1901. Matériaux chlorophylliens.		16 SEPTEMBRE 1901. Après la chute des pétales.	
	Culture normale.	Culture normale.	Culture au AzO ³ Na.	Culture normale.	Culture au AzO ³ Na.	Culture normale.	Culture au AzO ³ Na.
Pouvoir rotat. à 20° (l = 100mm).	—3° 30'	—3° 38'	—0° 10'	»	»	—5° 30'	—2° 30'
Ethers (calculés en acétate de men- thyle).....	8.8 %	12.0 %	12.3 %	33.3 %	39.2 %	27.0 %	28.9 %
Menthol combiné..	7.0	9.5	9.7	26.2	30.9	21.3	22.8

On voit que la plante cultivée sur un sol additionné de nitrate de sodium élabore une huile essentielle constamment plus riche en éthers que celle obtenue par culture normale. La différence est très sensible et atteint 5,9 0/0 dans les parties vertes.

Menthol libre et menthol total. — Le dosage du menthol par acétylation et saponification successives a fourni les nombres suivants :

	18 JUILLET 1901. Début de la floraison.	24 JUILLET 1901. Floraison.		16 SEPTEMBRE 1901. Après la chute des pétales.	
	Culture normale.	Culture normale.	Culture au AzO^3Na .	Culture normale.	Culture au AzO^3Na .
Coefficient de sapon. du produit acétylé.....	134,8	127,2	123,0	157,8	154,6
Teneur en éther du produit acétylé.....	47.7 %	45.0 %	43.5 %	55.8 %	54.7 %
Menthol libre dans l'essence primitive.....	34.1 %	28.7 %	27.1 %	25.7 %	23.0 %
Menthol total.....	41.1 %	38.2 %	36.7 %	47.0 %	45.8 %
Menthol combiné.....	17.0	24.8	26.2	47.4	49.8
Menthol total.....	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Nous constatons que l'addition de nitrate de sodium au sol entraîne une légère diminution de la proportion de menthol total. Malgré cette diminution, la quantité de menthol combiné a été plus grande dans le cas de la culture au nitrate de sodium, si bien que ce sel s'est montré réellement favorable à l'éthérification.

Menthone. — Les moyennes des résultats fournis par plusieurs séries de dosages se trouvent consignées dans le tableau ci-dessous :

	18 JUILLET 1901. Début de la floraison.	24 JUILLET 1901. Floraison.		16 SEPTEMBRE 1901. Après la chute des pétales.	
	Culture normale.	Culture normale.	Culture au AzO^3Na .	Culture normale.	Culture au AzO^3Na .
Coefficient de sapon. de l'essence acétylée....	134,8	127,2	123,0	157,8	154,6
Coefficient de sapon. de l'essence hydrogénée et acétylée.....	149,3	156,2	144,4	166,9	163,8
Coeff. de sap. correspondant à la menthone...	14,5	29,0	21,4	9,1	9,2
Menthone dans l'essence primitive.....	4.0 %	8.2 %	6.0 %	2.5 %	2.5 %

L'addition de nitrate de sodium au sol a donc pour effet la diminution de la proportion de menthone. Cette diminution est cependant moins nette que lorsqu'il s'agit du chlorure de sodium, ma

elle se produit réellement. En effet, l'essence extraite le 24 juillet de plantes cultivées normalement renferme 8,2 0/0 de menthone, tandis que celle provenant de plantes cultivées au nitrate de sodium n'en contient que 6 0/0. Le 16 septembre, en opérant sur des plantes portant des inflorescences desséchées et ayant perdu leurs pétales, les nombres obtenus n'ont pas présenté de différence ; toutefois étant donné que la proportion de menthone est, dans ces conditions, très faible et que le dosage de ce corps n'est pas d'une extrême sensibilité, nous ne pouvons baser nos conclusions que sur les nombres obtenus à l'aide des plantes récoltées le 24 juillet.

Il paraît découler de ce résultat et de celui obtenu dans notre précédente étude que les causes favorables à l'éthérification contribuent, au contraire, à entraver l'oxydation du principe alcoolique. Nous aurons probablement l'occasion de voir plus tard si ce fait est général ou accidentel.

V. — *Conclusions.*

Les principaux faits établis dans ce mémoire sont les suivants :

Sous l'influence du nitrate de sodium, l'augmentation de la proportion centésimale de matière organique dans la plante se trouve accentuée, la perte relative d'eau s'accroît, l'éthérification est favorisée, l'élaboration du menthol et la transformation de cet alcool en menthone sont au contraire entravées.

Il convient d'ajouter que le nitrate de sodium est favorable à la production en essence.

Les relations probables entre les phénomènes physiologiques qui règlent l'état d'hydratation de la plante, d'une part, et l'éthérification qui s'opère dans les cellules de celle-ci, d'autre part, ont été signalées au début de notre exposé. Nous essayerons de les préciser davantage à l'aide de la méthode expérimentale. En ce qui concerne l'influence retardatrice exercée par le nitrate de sodium sur la formation de la menthone, nous ferons remarquer qu'il y a concordance entre notre observation et le fait signalé en 1900 par M. Th. Schlœsing fils (1), que l'acide nitrique augmente l'excès de l'oxygène dégagé sur l'acide carbonique absorbé.

(1) Th. SCHLÆSING fils, *Comptes rendus*, t. 131, p. 716.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Etude microbiologique et chimique du rouissage aérobie du lin ; L. HAUMAN (*Ann. de l'Inst. Pasteur*, t. 16, n° 5, p. 379-385 ; 25.5.1902). — Le rouissage du lin à la rosée est produit par l'intervention d'un certain nombre de microbes. L'auteur a trouvé, sur des lins de différentes origines, quatorze espèces capables de produire le rouissage en 15 jours. Des expériences ont montré que le rouissage n'est pas dû à un microbe spécifique, mais qu'au contraire tous les microbes banaux de la surface du sol et de l'air peuvent produire cet effet. Ils agissent en dissolvant les composés pectiques et produisant ainsi la dissociation des fibres.

C. HEUPEL.

Recherches sur les modes d'utilisation des aliments ternaires par les végétaux et par les microbes ; P. MAZÉ (*Ann. de l'Inst. Pasteur*, t. 16, n° 3, p. 195-232 ; 25.3.1902). — En opérant sur un certain nombre de graines, pois, haricot, lupin blanc, arachide, maïs, l'auteur a constaté que les réserves hydrocarbonées ou oléagineuses étaient consommées par la plantule à la suite de transformations aboutissant à l'alcool. Ce dernier n'est peut-être pas consommé en nature, il pourrait être oxydé et transformé en aldéhyde éthylique plus facilement combinable. Il est possible qu'il existe d'autres modes d'utilisation des aliments ternaires. La transformation des sucres en cellulose en paraît un. L'assimilation chez les graines en voie de germination ne diffère de la plante adulte qu'en ce que cette dernière fabrique elle-même ses aliments hydrocarbonés.

C. HEUPEL.

Recherches sur les modes d'utilisation des aliments ternaires par les végétaux et par les microbes ; P. MAZÉ (*Ann. de l'Inst. Pasteur*, t. 16, n° 5, p. 346-378 ; 25.5.1902). — L'étude de l'alimentation d'un champignon, l'*Eurotiopsis Gayoni* aboutit aux conclusions énoncées par l'auteur dans un mémoire précédent. L'assimilation du carbone ternaire emprunté au sucre ou à l'alcool se réduit à l'incorporation de l'aldéhyde à la substance vivante. L'aldéhyde étant assimilée à mesure de sa formation on n'en trouve jamais à l'état libre, mais l'étude du rendement, des échanges gazeux et de la composition élémentaire de l'*eurotiopsis* confirme cette conclusion.

C. HEUPEL.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 157. — Sur les acides perchlorique et periodique ;
par MM. A. ASTRUC et H. MURCO.

L'étude thermochimique des acides perchlorique et periodique a montré qu'il existait entre ces deux corps de singulières différences. Ainsi, l'acide perchlorique se comporte comme un acide fort, nettement monobasique, dégageant avec la soude $14^{\text{Cal}},25$, tous corps dissous ; un excès de base ou d'acide n'a pas d'influence sensible sur le sel neutre, et les perchlorates sont très stables. L'acide periodique agit différemment (Thomsen) : suivant la proportion de potasse employée pour sa neutralisation, il dégage des quantités de chaleur variables, si bien que MM. Basarow, Thomsen, Berthelot le considèrent comme un acide bibasique, avec tendance manifeste à former non seulement des sels acides, mais encore des sels basiques, contenant jusqu'à 5 atomes d'un métal monovalent (1).

L'étude comparative de l'action exercée par ces deux acides sur quelques réactifs colorants habituellement employés en acidimétrie, nous a fourni des résultats du même ordre.

Nos essais ont porté sur l'hydrate d'acide perchlorique $\text{ClO}^4\text{H}, 2\text{H}^2\text{O}$ et l'hydrate d'acide periodique $\text{IO}^4\text{H}, 2\text{H}^2\text{O}$, dont nous avons préalablement vérifié la composition par l'analyse.

Vis-à-vis des indicateurs (hélianthine A, phtaléine du phénol, bleu Poirrier, teinture de tournesol, acide rosolique) l'hydrate d'acide perchlorique se comporte comme un acide exactement monobasique ; les virages sont nets.

L'hydrate d'acide periodique se conduit tout autrement. En présence d'hélianthine A, il est saturé par une molécule de potasse,

(1) Ferlund admet l'acide periodique comme tribasique, Rammelsberg tétrabasique, Langlois et Leutsch pentabasique.

de soude, d'ammoniaque, et par une demi-molécule de chaux, de baryte, de strontiane; les virages se produisent brusquement et avec une grande précision.

Les résultats sont bien différents, si on opère avec la phtaléine du phénol; dans ce cas les virages sont progressifs, le plus souvent incertains, et varient avec la liqueur alcaline employée. La coloration rose du réactif apparaît après l'addition à une molécule d'acide periodique, de 1,5 mol. à 1,7 mol. de potasse, de soude ou d'ammoniaque; dans les mêmes conditions, deux molécules d'acide exigent sensiblement 1,9 mol. à 2 mol. de baryte et 2 mol. à 2,3 mol. de strontiane et de chaux.

La teinture de tournesol, l'acide rosolique donnent des résultats comparables aux précédents, mais les virages sont encore moins nets; le bleu Poirrier fournit des nombres se rapprochant également de ceux obtenus avec la phénolphtaléine.

Les données thermochimiques sont donc confirmées par ces quelques notions acidimétriques. L'acide perchlorique est un acide fort, comparable à HCl , AzO^3H , etc. L'acide periodique est un acide complexe possédant des fonctions acides différentes, une forte agissant sur l'hélianthine A, et d'autres plus faibles, influant sur les autres indicateurs.

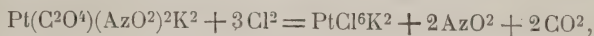
Il résulte en outre de ces faits que tous les colorants peuvent servir dans le titrage acidimétrique de l'acide perchlorique, et que seule l'hélianthine A doit être employée pour l'acide periodique.

N° 158. — Sur les sels complexes du platine (V). Réactions des platooxalonitrites; par M. M. VÉZES.

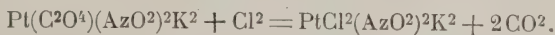
Le platooxalonitrite de potassium $\text{Pt}(\text{C}^2\text{O}^4)(\text{AzO}^2)^2\text{K}^2 + \text{H}^2\text{O}$, décrit dans un mémoire antérieur (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 21, p. 481), se rattache à divers autres sels complexes du platine par des réactions dont je me propose de faire ici l'étude.

I. *Action du chlore, du brome, de l'iode.* — Le chlore ne paraît pas former avec ce sel de combinaison d'addition analogue à celle qu'il donne avec le platonitrite de potassium, au moins lorsqu'on opère par voie humide. Quand on fait passer, en effet, un courant de chlore dans une solution d'oxalonitrite, que l'on maintient chaude de manière à éviter le dépôt du sel, très peu soluble à froid, on n'observe aucun dépôt cristallin, tandis que le platonitrite donne tout d'abord, dans les mêmes conditions, un dépôt abon-

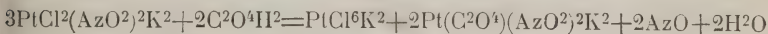
dant du platidichloronitrite $\text{Pt}(\text{AzO}^2)^4\text{Cl}^2\text{K}^2$ (1). Tout au contraire, la liqueur subit pendant le passage du chlore une réaction qui a pour effet de transformer au moins partiellement l'oxalonitrite en produits plus solubles, car, abandonnée au refroidissement, elle ne fournit aucun dépôt, malgré la concentration qu'elle a subie pendant l'opération. Il faut la concentrer de nouveau pour obtenir enfin un dépôt, qui se trouve formé de chloroplatinate mélangé d'un peu d'oxalonitrite non attaqué. La réaction du chlore sur l'oxalonitrite paraît donc s'exprimer simplement par l'équation



sans qu'il se forme de produits intermédiaires, par exemple le platodichloronitrite qui semblerait pouvoir se former d'après l'équation



Le chlore ne paraît donc pas capable de déplacer les groupes carbonés de l'oxalonitrite sans déplacer en même temps les groupes azotés. Au contraire, l'acide oxalique peut déplacer le chlore d'un sel chloroazoté sans déplacer en même temps la totalité de l'azote : si l'on fait agir en effet un excès d'acide oxalique sur une solution de platodichloronitrite de potassium, une partie de ce sel est transformée en chloroplatinate, avec élimination de vapeurs nitreuses, mais la majeure partie passe à l'état d'oxalonitrite, conservant ainsi tout l'azote qu'elle contenait primitivement. Cette transformation peut être représentée par l'équation

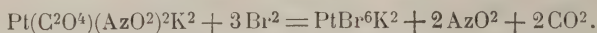


et constituerait ainsi un mode de préparation de l'oxalonitrite à partir du platodichloronitrite de potassium, s'il n'était assez difficile de séparer le produit obtenu du chloroplatinate avec lequel il cristallise.

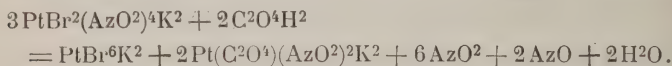
Le brome donne avec le platooxalonitrite de potassium une

(1) Remarquons en passant que ce fait rend invraisemblable l'hypothèse, que certaines autres réactions conduiraient à envisager, d'après laquelle le plato-oxalonitrite de potassium serait un produit d'addition, dissociable par l'eau, de platonitrite et de platooxalate de potassium; s'il en était ainsi, la solution de ce sel contiendrait du platonitrite, et donnerait avec le chlore cette réaction caractéristique, ce qui n'a pas lieu. L'hypothèse en question doit donc être rejetée; elle est d'ailleurs rendue peu vraisemblable par la netteté avec laquelle se forme le platooxalonitrite dans une liqueur contenant un notable excès de l'un ou de l'autre de ses deux composants.

réaction analogue à celle du chlore : il le transforme en bromoplatinate, sans formation de produit d'addition, ni de produits intermédiaires tels que le platodibromonitrite $\text{PtBr}^2(\text{AzO}^2)^2\text{K}^2$. On a simplement



Inversement, l'action de l'acide oxalique sur les sels bromoazotés du platine donne un mélange de bromoplatinate et d'oxalonitrite. On a par exemple avec le platidibromonitrite



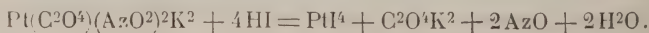
L'iode donne des résultats analogues, mais moins nets, par suite du dépôt possible d'iodure platinique qui remplace ici le bromoplatinate ou le chloroplatinate, ainsi que de la réduction du sel à l'état de platine métallique par l'alcool employé comme dissolvant. Ici encore, il n'est pas possible d'obtenir le platodiiodonitrite $\text{PtI}^2(\text{AzO}^2)^2\text{K}^2$ à partir de l'oxalonitrite ; la transformation inverse est, au contraire, facile.

II. *Action des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique.* — L'acide chlorhydrique transforme le platooxalonitrite de potassium en chloroplatinate, sans formation de produits intermédiaires tels que le platodichloronitrite. Si l'on emploie en effet moins de 6 molécules d'acide par molécule du sel, on obtient, par évaporation de la liqueur jaune verdâtre obtenue, un mélange de chloroplatinate et d'oxalonitrite non attaqué, en même temps que des cristaux d'acide oxalique, qui forme, avec les vapeurs nitreuses éliminées pendant l'opération, le produit secondaire de la réaction. Celle-ci peut, dès lors, être représentée par l'équation



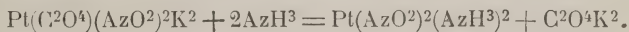
L'acide bromhydrique donne lieu à une transformation analogue conduisant au bromoplatinate PtBr^6K^2 .

L'acide iodhydrique fournit une réaction différant un peu des précédentes, par suite de la stabilité particulière et de l'insolubilité de l'iodure platinique PtI^4 . C'est en effet ce corps qui se précipite, à l'état d'abondant dépôt noir, quand on chauffe une solution de platooxalonitrite avec de l'acide iodhydrique. En même temps, des vapeurs nitreuses se dégagent, et la liqueur contient de l'oxalate de potassium :



Si l'on emploie une quantité d'acide iodhydrique insuffisante pour précipiter ainsi tout le platine à l'état d'iodure, la liqueur filtrée abandonne, par évaporation et refroidissement, de l'oxalonitrite non attaqué. Ici donc encore, il n'est pas possible de constater la formation de produits intermédiaires, tels que le platodi-iodonitrite.

III. *Action de l'ammoniaque.* — L'ammoniaque donne immédiatement dans les solutions des platooxalonitrites, comme avec tous les autres sels azotés mixtes contenant au moins 2 atomes d'azote par atome de platine, un très abondant précipité blanc, affectant sous le microscope l'aspect d'un amas de très fines aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau bouillante, très peu solubles dans l'eau froide. Ce corps lavé, desséché, puis chauffé au-dessous du rouge, détone avec violence sans fournir de gaz carbonique et sans laisser d'autre résidu que du platine exempt de matières solubles. Ces caractères, comme aussi le dosage du platine par calcination avec de l'acide sulfurique (calculé, 60.67; trouvé, 60.76), permettant de reconnaître dans ce corps l'azotite de platosamine $\text{Pt}(\text{AzO}^2)^2(\text{AzH}^3)^2$ qui a été décrit par Lang (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 83, p. 418), et qui prend naissance ici conformément à l'équation



IV. *Action des sels métalliques.* — Le platooxalonitrite de potassium fournit des réactions particulièrement intéressantes avec la plupart des sels métalliques. Nous avons déjà étudié (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 25, p. 157) le cas où l'on fait réagir sur lui le chlorure de baryum, de strontium ou de calcium; nous nous proposons d'examiner ici le cas des sels d'argent, de cuivre, de nickel, de plomb et de magnésium.

Sels d'argent. — L'azotate d'argent donne avec les solutions du platooxalonitrite de potassium un dépôt immédiat de très fines aiguilles incolores, très peu solubles, surtout à froid: elles se dissolvent en effet dans environ 1000 fois leur poids d'eau froide, et dans 50 fois leur poids d'eau bouillante. Chauffées au delà de 110°, elles perdent de l'eau de cristallisation; vers 250°, elles se décomposent avec bouillonnement en perdant du bioxyde d'azote et du gaz carbonique et laissant un résidu noir formé de platine, d'argent et d'azotate de potassium. Leur étude cristallographique, obligeamment faite par M. Dufet, conduit aux résultats suivants.

« Longs prismes, n'ayant pas plus de 2 mm. d'épaisseur, formés

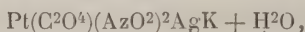
des faces $h^3(210)$ et $g^1(010)$, terminés par un clivage parfait suivant la base. Système clinorhombique

$$a : b : c = 0,8820 : 1 : ?$$

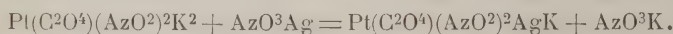
$$\beta = 87^\circ 52'$$

« L'extinction dans g^1 se fait à 6° de l'axe vertical, dans l'angle aigu des axes. Le plan des axes optiques est perpendiculaire à g^1 ; les axes vus dans g^1 ne sortent pas dans l'air. Dans la naphtaline bromée d'indice 1,6578, ils font autour de la normale à g^1 un angle $2H = 96^\circ, 22'$, dans le plan à 6° de l'axe vertical ».

L'analyse conduit à attribuer à ces cristaux la formule



d'un platooxalonitrite argentopotassique, résultant de la double décomposition partielle



Voici, en effet, les résultats analytiques relatifs au sel ainsi obtenu :

I. 1^{gr},0745 de matière, chauffé à 110° , a perdu 0^{gr},0350 d'eau. Le produit sec, chauffé vers 300° , a perdu 0^{gr},2413 de gaz carbonique et d'oxyde d'azote, en laissant un résidu de 0^{gr},7982. Ce résidu, traité par l'eau chaude, lui cède 0^{gr},1897 d'azotate de potassium, contenant 0^{gr},0734 de potassium; des lavages à l'acide azotique étendu et chaud lui enlèvent 0^{gr},2073 d'argent métallique et laissent un résidu de 0^{gr},4012 de platine.

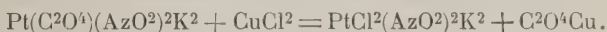
II. 0^{gr},5922 de matière, chauffé vers 300° , a laissé un résidu de 0^{gr},4403, dans lequel on a séparé de même 0^{gr},1055 d'azotate de potassium, contenant 0^{gr},0409 de potassium; 0^{gr},1134 d'argent et 0^{gr},2214 de platine.

III. 0^{gr},5868 de matière chauffé au rouge avec de l'acide tungstique et du cuivre, a fourni 23^{cc},6 d'azote à 0° et 760 mm., et 52 cc. de gaz carbonique à 0° et 760 mm., contenant 0^{gr},0279 de carbone.

	Calculé.		Trouvé.		
	I.	II.	I.	II.	III.
Pt.....	194.8	36.08	37.34	37.39	»
Ag.....	107.9	19.99	19.29	19.15	»
K.....	39.1	7.25	6.83	6.90	»
2C.....	24.0	4.45	»	»	4.75
2Az.....	28.1	5.20	»	»	5.05
8O.....	128.0	23.70	»	»	»
H ² O.....	18.0	3.33	3.26	»	»
Pt(C ² O ⁴)(AzO ²) ² AgK.H ² O.	539.9	100.00	»	»	»

Sels de cuivre. — Si l'on mélange deux solutions de platooxalonitrite de potassium et de chlorure cuivrique en proportions équimoléculaires, la liqueur bleue obtenue, d'abord limpide, se trouble et laisse bientôt déposer un abondant précipité bleu clair, apparaissant au microscope comme cristallin et anisotrope. Après avoir fait bouillir quelques instants la liqueur pour compléter la précipitation, si l'on sépare le précipité par filtration et si on le lave avec soin, on constate par un examen qualitatif que c'est de l'oxalate de cuivre pur, et par un dosage électrolytique qu'il contient sensiblement toute le cuivre du chlorure employé : dans une opération ayant porté sur 20 gr. d'oxalonitrite et sur 7^{gr},2 de chlorure de cuivre hydraté $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, contenant 2^{gr},7 de cuivre, l'électrolyse du précipité d'oxalate, redissous dans un excès d'oxalate d'ammonium, a fourni 2 gr. 6 de cuivre.

La liqueur, filtrée après précipitation du cuivre à l'état d'oxalate, est jaune d'or. Fortement concentrée elle abandonne par évaporation lente des cristaux jaunes anisotropes de platodichloronitrite de potassium $\text{PtCl}_2(\text{AzO}_2)_2\text{K}_2$ (platine calculé, 44.67 ; trouvé 44.79 — chlorure de potassium calculé, 34.21 ; trouvé, 34.05 — azote calculé, 6.44 ; trouvé, 6.29). La réaction qui lui a donné naissance est donc la suivante :



On voit par là que l'action du chlorure de cuivre sur la platooxalonitrite de potassium fournit le même produit que l'action ménagée de l'acide chlorhydrique sur le platonitrite. Cette conclusion peut être généralisée, comme il est facile de s'en assurer en faisant réagir sur le platooxalonitrite un autre sel de cuivre, comme le sulfate ou l'azotate. Certains acides forts, l'acide sulfurique et l'acide azotique en particulier, réagissent sur le platonitrite sous l'action de la chaleur en fournissant un produit acide cristallisé en aiguilles rouges, le triplatohexanitrite acide de potassium $\text{Pt}^3\text{O}(\text{AzO}_2)_6\text{K}_2\text{H}^4 + 3\text{H}_2\text{O}$ (*C. R.*, t. 116, p. 99, 160 et 185). Or, si l'on mélange des solutions équivalentes de platooxalonitrite et de sulfate ou d'azotate de cuivre, on obtient tout d'abord un précipité cristallin bleu clair, contenant tout le cuivre à l'état d'oxalate, et la liqueur filtrée, après concentration, laisse déposer d'abondantes aiguilles rouges de ce triplatohexanitrite acide. On peut donc dire d'une façon générale que l'action d'un sel de cuivre sur le platooxalonitrite de potassium fournit le même produit que l'action ménagée de l'acide de ce sel sur le platonitrite.

Sels de nickel, de plomb, de magnésium. — La même règle paraît s'appliquer aux sels de la plupart des métaux lourds. C'est ainsi que le chlorure de nickel fournit, avec un précipité d'oxalate de nickel contenant tout le métal du chlorure employé, une solution de platodichloronitrite de potassium. Le chlorure de plomb fournit de même un dépôt d'oxalate de plomb et une solution de platodichloronitrite de potassium. L'iodure de plomb, malgré les difficultés spéciales qui résultent de sa faible solubilité, a donné, avec un précipité d'oxalate de plomb, une solution de platodiiodonitrite de potassium $\text{PtI}^2(\text{AzO}^2)^2\text{K}^2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Le bromure de magnésium enfin, a fourni de la même façon, avec un dépôt d'oxalate de magnésium, une solution fournissant après concentration le platodibromonitrite de potassium $\text{PtBr}^2(\text{AzO}^2)^2\text{K}^2 + \text{H}_2\text{O}$ (platine calculé, 35.84 ; trouvé, 35.73 — bromure de potassium calculé, 43.89 ; trouvé, 43.16 — eau calculée, 3.32 ; trouvée, 3.70).

Ces réactions, qui s'effectuent en liqueur neutre, constituent ainsi un moyen commode pour la préparation des platosels mixtes en $\text{PtX}^2(\text{AzO}^2)^2\text{K}^2$; elles fourniront des produits plus purs que ceux obtenus par l'action ménagée des hydracides sur le platonitrite, étant donnée la tendance qu'ont tous les composés chloro- ou bromoazotés du platine à donner du chloroplatinate ou du bromoplatinate lorsqu'on les chauffe en milieu acide.

(Université de Bordeaux, laboratoire de chimie minérale
de la Faculté des sciences.)

N° 159. — Sur les azotites doubles de l'iridium ; par M. E. LEIDIÉ.

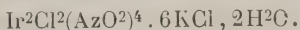
Les réactions exercées par les chlorures d'iridium sur les azotites métalliques ont été autrefois étudiées par Gibbs et par Lang. On peut dire, d'une façon sommaire, que, d'après Gibbs, elles mèneraient à la formation d'une azotite double d'iridium, et, d'après Lang, à celle d'une combinaison d'azotite double et de chloroiridite.

J'ai, moi-même, utilisé les propriétés des azotites doubles que l'iridium forme avec les alcalis dans la méthode générale que j'ai donnée pour la séparation des métaux du platine [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 9 et p. 840]. J'ai donc été amené à reprendre les travaux de Gibbs et ceux de Lang ; j'y ai relevé un grand nombre de faits obscurs et contradictoires, et je suis arrivé à obtenir des résultats qui sont en désaccord complet avec les leurs sur un grand nombre de points.

I. *Azotite double d'iridium et de potassium* $\text{Ir}^2\text{K}^6(\text{AzO}^2)^{12}$. — Lorsqu'on fait réagir l'azotite de potassium, employé en léger excès, sur des solutions moyennement concentrées de chloroiridite ou de chloroiridrate de potassium chauffées vers 70° - 80° , on obtient des précipités teintés plus ou moins en jaune ou en rose, suivant que l'on est parti du chloroiridite ou du chloroiridate, et la liqueur qui demeure colorée conserve de l'iridium en dissolution. Gibbs a retiré de cette liqueur un sel jaune verdâtre soluble dans l'eau et qu'il considérait comme l'azotite double hydraté. Lang a considéré la poudre colorée qui se précipitait, comme une combinaison de l'azotite double avec trois molécules de chloroiridite alcalin.

Or, ces poudres colorées n'offrent jamais de composition constante d'une expérience à l'autre et ne renferment que des traces de chlore à l'état de sesquichlorure, ce qui exclut la formule donnée par Lang. De plus, elles se décomposent partiellement par ébullition avec l'eau ; de l'iridium passe en dissolution et il se précipite une poudre blanche dont la composition n'est jamais identique. Celle-ci est une combinaison de l'azotite double avec du chlorure de potassium dans une proportion qui peut aller jusqu'à 15 ou 20 0/0 du poids de la matière ; cette poudre insoluble dans l'eau froide, étant traitée à plusieurs reprises par de l'eau bouillante, se dépose à chaque fois par le refroidissement en entraînant une quantité de plus en plus faible de chlorure de potassium ; mais je n'ai jamais pu, même après un grand nombre de traitements, obtenir des produits renfermant moins de 5 0/0 de chlorure de potassium ; de plus, on perd à chaque fois de l'iridium qui passe en dissolution, et, si l'on évapore ces liqueurs, le chlorure de potassium se précipite de nouveau avec l'azotite double. La purification est donc impossible par ce procédé.

D'autre part, j'ai réuni les eaux mères de la préparation et les premières eaux de lavage à l'eau bouillante du précipité, et, après les avoir saturées de chlorure de potassium pour précipiter tout l'azotite double, je les ai évaporées à sec, à basse température, puis j'ai repris le résidu par une solution de chlorure de potassium à 20 0/0 bouillante. On obtient, par refroidissement, des cristaux plus ou moins colorés en jaune, qui sont solubles dans l'eau froide et décomposables par l'eau bouillante : ce sont des *chloroazotites*. J'en ai isolé, entre autres, un qui possédait exactement pour formule :



Il est donc certain que l'azotite soluble de Gibbs était un *chlo-*

roazolite et que le composé de Lang était une sorte de *laque* de composition variable formée par la combinaison de l'azotite double avec le chlorure de potassium, et teinte par ce chloroazotite.

Pour obtenir l'azotite d'iridium et de potassium pur, il faut partir du sulfate d'iridium. On dissout le sesquioxyde d'iridium hydraté dans l'acide sulfurique étendu, de façon à avoir une dissolution renfermant 50/0 environ d'iridium, on la chauffe vers 70°-80° et on y ajoute peu à peu, jusqu'à neutralité au tournesol, de l'azotite de potassium; puis on porte à l'ébullition après avoir ajouté un léger excès d'azotite alcalin, et on fait bouillir tant que tout dégagement gazeux n'a pas cessé; enfin on laisse refroidir. Le dépôt blanc qui s'est formé par refroidissement est épuisé par l'eau bouillante; la liqueur filtrée bouillante est abandonnée au refroidissement et au repos jusqu'à éclaircissement complet; l'azotite double insoluble est recueilli sur un filtre et séché à 100°.

L'azotite d'iridium et de potassium a pour formule : $\text{Ir}^2\text{K}^6(\text{AzO}_2)^{12}$

Il est l'analogue des sels de rhodium et de cobalt correspondants. C'est une poudre blanche, peu soluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau bouillante, complètement insoluble dans l'eau saturée de chlorure de potassium. La chaleur le décompose en donnant à 450° l'hexairidite de potassium, et au rouge naissant le dodécairidite de potassium (1). Les acides chlorhydrique et sulfurique chauds le décomposent en donnant respectivement un chloroiridate et un sulfate de sesquioxyde d'iridium.

II. *Azotite d'iridium et de sodium* $\text{Ir}^2\text{Na}^6(\text{AzO}_2)^{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Gibbs le préparait en faisant réagir l'azotite de sodium sur le chloroiridate de sodium.

On peut aussi l'obtenir en remplaçant le chloroiridate de sodium par le sulfate de sesquioxyde d'iridium.

Préparé par ces deux procédés, il se présente bien, comme l'avait énoncé Gibbs, sous forme de cristaux d'un jaune ambré solubles dans l'eau. Les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds le décomposent en donnant respectivement un chloroiridate et un sulfate de sesquioxyde. Traité par un sel de potassium ou d'ammonium, il donne naissance à l'azotite d'iridium et de potassium ou d'iridium et d'ammonium insolubles que j'ai utilisés dans l'analyse.

Gibbs et Lang ont décrit des combinaisons de cet azotite avec

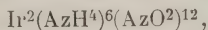
(1) JOLY et LEIDIE, *Comptes rendus*, t. 120, p. 1341.

e chloroiridite de sodium qui seraient, d'après eux, des poudres blanches insolubles dans l'eau; je n'ai jamais observé la formation de semblables composés; il est à croire que leurs sels de sodium n'étaient pas complètement exempts de sels de potassium.

III. *Azotite d'iridium et d'ammonium* $\text{Ir}^2(\text{ArH}^4)^6(\text{AzO}^2)^{12}$. — Ce sel n'avait pas encore été préparé. On l'obtient par double décomposition.

On fait une dissolution de sulfate de sesquioxyde d'iridium, moyennement concentrée (environ à 5 0/0 d'iridium); on la chauffe vers 70°-80°, et on y ajoute peu à peu, jusqu'à neutralité au tournesol, de l'azotite de sodium, puis on la porte à l'ébullition quelques instants et on la laisse refroidir complètement; on la sature alors avec du sulfate d'ammonium. Il se dépose un précipité blanc qu'on lave à l'eau froide, que l'on recueille, et que l'on sèche à 100°.

L'azotite d'iridium et d'ammonium a pour formule :



c'est l'analogue du sel de rhodium correspondant. Il se présente sous forme d'une poudre blanche, peu soluble dans l'eau froide, complètement insoluble dans les solutions saturées de chlorure d'ammonium. Une ébullition prolongée avec l'eau le décompose avec dégagement d'azote; les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds le décomposent avec formations respectives d'un chloroiridate et d'un sulfate de sesquioxyde d'iridium. Il détone légèrement sous l'influence de la chaleur.

IV. — Lorsqu'on veut préparer les azotites doubles *purs*, il faut partir du sulfate de sesquioxyde d'iridium; mais alors les rendements sont faibles. Lorsqu'on veut utiliser pour l'analyse, les azotites doubles d'iridium et de potassium, ou d'iridium et d'ammonium, il faut partir d'un chlorure d'iridium et de sodium. On prépare l'azotite d'iridium et de sodium, puis, par double décomposition, au moyen des chlorures de potassium ou d'ammonium, on précipite, non pas les azotites doubles correspondants *purs*, mais ces sortes de *laques* qu'ils forment avec les chlorures correspondants et qui prennent naissance toutes les fois que l'on précipite un azotite double d'iridium et de potassium, d'iridium et d'ammonium en présence du chlorure de potassium ou du chlorure d'ammonium. Ces composés sont, en effet, complètement insolubles dans les solutions saturées des chlorures de potassium ou d'ammonium; ce sont eux que j'ai utilisés : d'abord pour la préparation des hexairidite et dodécairidite de potassium, ensuite

pour la séparation et le dosage de l'iridium, soit dans les résidu de platine, soit dans la mine de platine.

V. — Les analyses ont été conduites de la façon suivante :

Les azotites doubles sont transformés en chloroiridates par l'acide chlorhydrique concentré et chaud : l'iridium y est dosé à l'état de métal, le potassium et le sodium à l'état de chlorure de potassium ou de sodium, par les procédés connus. L'azote est dosé en volume, en chauffant avec du cuivre réduit le sel préalablement mélangé d'acide tungstique.

Quant aux chloroazotites et aux laques formées par les azotites doubles et les chlorures, on les réduit dans l'hydrogène au rouge naissant; les produits volatils recueillis dans la potasse servent à doser le chlore combiné à l'iridium. Le résidu est traité par l'eau acidulée par l'acide azotique étendu; la partie insoluble est de l'iridium que l'on réduit à nouveau dans l'hydrogène; la partie soluble renferme de l'azotate et du chlorure de potassium; ce dernier peut être dosé sous forme de chlorure d'argent. Si l'on veut avoir le potassium total, on traite le résidu par l'acide chlorhydrique, au lieu d'acide azotique, et, en évaporant le liquide à siccité, on a le chlorure de potassium qui représente le potassium qui était sous forme tant d'azotite que de chlorure; on fait alors la différence.

VI. — Gibbs, ainsi que Lang, ont préparé des azotites doubles formés par l'iridium avec l'argent, le mercure, le cobalt, ainsi que des combinaisons de chloroiridite de baryum avec l'azotite double correspondant. Sans en nier absolument l'existence, je puis dire que je n'ai pu arriver à les reproduire exactement par les procédés qu'ils ont indiqué. D'autre part, le sulfate de sesquioxyde d'iridium ne se prête pas à des réactions simples avec les azotites de baryum, d'argent, de mercure. Je n'ai donc pas, jusqu'à présent, poussé plus loin mes recherches sur ce côté particulier de la question des azotites doubles de l'iridium, que je me réserve d'étudier ultérieurement.

**N° 160. — Sur la solubilité du bleu de Prusse ;
par M. G. WYROUBOFF.**

Dans un dernier numéro du *Bulletin de la Société chimique* (1) M. Coffignier signale la solubilité du bleu de Prusse dans HC

(1) 3^e série, 1902, t. 27, p. 696.

concentré et chaud. Ce fait singulier est parfaitement exact, et il a bien longtemps que je l'ai signalé (2). De cette solution qui est *jaune* on précipite le bleu de Prusse par une petite quantité d'eau et si l'ébullition n'a pas été trop prolongée, la liqueur filtrée ne renferme plus de fer ni à l'état de cyanure ni à l'état de chlorure.

A ce fait déjà ancien M. Coffignier en ajoute un nouveau très intéressant. La solubilité du bleu augmente de 0,2-0,30/0 à 1-20/0, lorsqu'on ajoute à l'acide chlorhydrique son volume d'un des alcools gras, éthylique, propylique, isobutylique, amylique.

S'agit-il là d'un phénomène de solution, ou bien les alcools décomposent-ils plus ou moins les corps donnant des cyanures alcooliques et du perchlorure de fer? M. Coffignier dans sa note ne répond pas à cette question; il dit bien que par l'action de l'eau tout le bleu est précipité, mais il néglige de nous renseigner sur l'absence ou la présence de chlorure ferrique dans la liqueur aqueuse. La question a pourtant son importance.

Il est clair que le bleu de Prusse change de nature en se dissolvant dans ClH , puisqu'il perd une propriété caractéristique, sa couleur. Que devient-il? On ne peut provisoirement que faire des hypothèses, et celle qui se présente la première à l'esprit, c'est qu'il forme une combinaison avec l'acide chlorhydrique, une sorte de chlorhydrate de ferrocyanure de fer, analogue aux chlorhydrates de chlorures étudiés jadis par M. Engel. Si le corps était plus soluble on pourrait espérer vérifier cette hypothèse et extraire le corps par un refroidissement convenable, comme l'a fait M. Engel. L'augmentation de la solubilité constatée par M. Coffignier est donc, sous ce rapport très intéressante à la condition qu'il n'y ait pas de décomposition ou de réaction secondaire.

J'ai eu bien des fois l'intention de reprendre l'étude de ce phénomène, et je suis heureux de voir M. Coffignier engagé dans cette voie. J'espère qu'il ne s'arrêtera pas à mi-chemin et finira par éclaircir un problème qui nous réserve, je crois, bien des surprises.

N° 161. — Nouveau procédé de purification des eaux potables; par M. P. GUICHARD.

J'ai présenté à la Société chimique il y a quelques années (*Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, t. 19, p. 588) une note sur

(2) *Ann. Chim. Phys.* (5), 1876, t. 8, p. 472.

l'action des métaux et des matières organiques sur les permanganates. Sur les expériences relatées dans cette note j'ai basé un procédé de purification des eaux potables qui consiste à faire agir sur les eaux le permanganate de chaux en excès pendant un temps suffisant et à détruire ensuite l'excès de permanganate par le fer il suffit alors de filtrer pour séparer les oxydes ferrique et manganeux insolubles.

Cette filtration était la partie délicate de l'opération : j'employais d'abord un filtre à ouate hydrophile, mais la difficulté de disposer commodément et pratiquement cette ouate m'y a fait renoncer et je l'ai remplacée par un élément de filtre-presse contenant une ou deux feuilles de papier stérilisé. La filtration est alors très simple seulement on est obligé de changer le papier plus souvent qu'avec l'ouate, mais ce changement est si simple que ce n'est pas une difficulté. Tandis que l'ouate pouvait servir pendant plusieurs mois le papier doit être changé environ tous les 8 jours. Dans ces conditions, on obtient une eau parfaitement limpide, mais si on continue la filtration on voit après une douzaine de jours environ suivant la consommation d'eau, l'eau filtrée d'abord incolore devenir après quelques minutes jaunâtre, puis elle devient de plus en plus trouble et dépose de l'oxyde ferrique.

Pourquoi l'eau d'abord limpide pendant plusieurs jours devient-elle tout à coup trouble ? Pour se l'expliquer il suffit d'examiner de près les phénomènes. A la sortie du vase au fer, tout le fer oxydé est à l'état ferreux, le fer étant en grand excès, cet oxyde se combine avec l'acide carbonique et donne du carbonate ferreux qui se dissout d'abord dans l'acide carbonique en excès, mais l'oxyde ferreux sature cet acide carbonique et il ne reste plus dans l'eau que du carbonate ferreux neutre. On a donc à la sortie du flacon au fer une solution très faible, puisque le carbonate est peu soluble, de carbonate ferreux, cette solution passe alors dans le filtre. Si, auparavant, on décante une partie de la solution claire on reconnaît qu'elle se trouble au bout de quelques instants et dépose de l'oxyde ferrique, si, au contraire, on en filtre une petite quantité on obtient un liquide limpide qui ne se trouble pas. Je pense que dans la filtration la molécule cellulosique décompose le carbonate ferreux fixe l'oxyde de fer, *se mordance*, et l'eau passe ne contenant plus de fer ; tant que la cellulose ne sera pas saturée de fer, l'eau passera claire et restera limpide, mais quand la cellulose sera saturée de *mordant*, l'eau passera claire et se troublera rapidement. Des faits analogues sur l'action chimique des papiers à filtrer ont, du reste, été déjà signalés. En outre, par suite de la

saturation de l'acide carbonique libre, le carbonate de chaux se précipite.

Dans ma note de 1898, j'avais essayé pour réduire le permanganate d'autres métaux que le fer, presque tous les métaux réduisent les permanganates, mais aucun avec autant de rapidité que le fer, ce qui fait que le fer seul peut fournir une réduction assez rapide pour donner une purification continue. Toutefois, on peut néanmoins avantageusement dans certains cas, employer d'autres métaux à la condition de multiplier le plus possible les surfaces de contact de façon à augmenter la rapidité de l'action.

Je me sers des feuilles d'étain pur employées pour envelopper certaines matières alimentaires.

La décoloration de l'eau permanganatée avec l'étain est obtenue environ après 20 minutes de contact. C'est un peu long, mais dans certaines circonstances, quand il faut peu d'eau, par exemple, ou en voyage, ce n'est pas un obstacle et l'appareil étant beaucoup plus simple, peut être utilisé. Il suffit, en effet, de remplir une carafe de papier d'étain lavé et stérilisé et d'y verser l'eau permanganatée. On fixe alors sur la carafe un élément de filtre à papier et on renverse sur une autre carafe. La filtration est très rapide et très facile à cause de l'absence du fer. Il n'y a qu'un peu d'oxyde manganique sur le filtre.

La simplicité de l'appareil et la rapidité de la filtration compensent la lenteur un peu plus grande de la décoloration.

**N° 162. — Sur l'analyse du lithopone ;
par M. Ch. COFFIGNIER.**

Dans un précédent mémoire (1), j'ai indiqué la composition d'une série de lithopones de fabricants différents, en donnant la méthode analytique employée. A la fin de ce mémoire, j'ai signalé l'obtention d'un certain nombre de résultats anormaux. Parmi eux, un seul était dû à une erreur analytique dans le dosage du sulfate de baryte. Tous les autres demandaient une explication.

Depuis la publication de mon premier mémoire, j'ai pu me procurer d'autres échantillons et compléter ainsi les premiers résultats que j'ai fournis par de nouveaux, de façon à montrer que les

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 27; p. 829.

résultats obtenus sont toujours acceptables. J'ai également analysé des types plus riches, tenant de 40 à 50 0/0 de sulfure de zinc.

Je commence par donner toute la série des analyses m'ayant fourni des résultats analogues à ceux que j'ai obtenus précédemment. Je donnerai ensuite les analyses anormales, en essayant de fournir une explication.

Types à 20-22 0/0 de sulfure de zinc.

	E.		A.	
	1.	2.	1.	2.
Humidité.....	»	0.18	»	0.12
Extrait aqueux.....	»	0.32	»	0.24
Oxyde de zinc.....	»	1.50	»	1.53
Sulfure de zinc.....	21.40	19.34	25.40	23.47
Sulfate de baryte.....	78.63	78.63	74.40	74.40
	100.03	99.97	99.80	99.76

Types à 26 0/0 de sulfure de zinc.

	E.	
	1.	2.
Humidité.....	»	0.30
Extrait aqueux.....	»	0.34
Oxyde de zinc.....	»	1.34
Sulfure de zinc.....	26.75	24.90
Sulfate de baryte.....	73.22	73.22
	99.97	100.10

Types à 29-30 0/0 de sulfure de zinc.

	C.		G.	
	1.	2.	1.	2.
Humidité.....	»	0.14	»	0.18
Extrait aqueux.....	»	0.28	»	0.14
Oxyde de zinc.....	»	1.46	»	2.95
Sulfure de zinc.....	30.50	28.68	31.05	27.05
Sulfate de baryte.....	69.10	69.10	69.54	69.54
	99.60	99.66	100.59	99.86

Types à 33-34 0/0 de sulfure de zinc.

	A.		C.	
	1.	2.	1.	2.
Humidité.....	»	0.04	»	0.20
Extrait aqueux.....	»	0.08	»	0.20
Oxyde de zinc.....	»	1.98	»	0.59
Sulfure de zinc.....	34.60	32.01	37.12	36.40
Sulfate de baryte.....	66.00	66.00	62.73	62.73
	100.60	100.11	99.85	100.12

	D (1).	
	1.	2.
Humidité.....	»	0.08
Extrait aqueux.....	»	0.54
Oxyde de zinc.....	»	0.65
Sulfure de zinc.....	20.47	19.40
Sulfate de baryte.....	79.20	79.20
	99.67	99.87

Types à grande richesse.

	A à 40 %.		A à 45 %.		A à 50 %.	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.
Humidité.....	»	0.20	»	0.18	»	0.10
Extrait aqueux.....	»	0.24	»	0.34	»	0.56
Oxyde de zinc.....	»	2.00	»	2.00	»	2.40
Sulfure de zinc.....	41.27	38.80	45.11	42.37	50.36	47.52
Sulfate de baryte...	58.35	58.35	54.83	54.83	49.14	49.14
	99.62	99.59	99.94	99.72	99.50	99.72

Tous ces résultats, obtenus avec des produits provenant de six fabricants différents, montrent donc bien que la méthode analytique conduit à de bons résultats.

Les analyses dont je vais parler maintenant ferment, dans la colonne 1 de 96.97 à 98.83 et, dans la colonne 2, de 97.99 à 98.83; dans les 2 cas les résultats obtenus sont inacceptables.

Or, ces résultats sont *toujours* obtenus avec les produits du même fabricant. C'est le premier point qui a de suite attiré mon attention.

(1) Cet échantillon marqué 33/34 0/0 a été certainement mal pris. Il rentre dans les types 20/22 0/0.

Le lithopone se préparant en précipitant une solution de sulfate de zinc par une solution de sulfure de baryum, le précipité obtenu renferme de l'oxysulphhydrate de zinc, de l'hydrate d'oxyde de zinc et du sulfate de baryte. L'action de l'eau sur le sulfure de baryum, obtenu par réduction du sulfate, donnant un oxysulphhydrate de baryum et de l'hydrate de baryte.

La calcination du ppté transforme l'oxysulphhydrate en sulfure et l'hydrate d'oxyde en oxyde, ce qui fait que le lithopone commercial est un mélange de sulfure de zinc, d'oxyde de zinc et de sulfate de baryte.

Il est donc fort probable que ces types donnant des résultats anormaux n'ont pas subi une calcination suffisante. En comptant alors le zinc soluble dans l'acide acétique faible en $\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, au lieu de ZnO , on arrive à fermer convenablement l'analyse, ainsi qu'on le voit par l'examen du tableau ci-dessous :

	F à 22-23 %.			F à 29-30 %.		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
H ² O	»	1.46	1.46	»	1.50	1.50
Extrait aqueux	»	0.80	0.80	»	0.72	0.72
ZnO	»	3.54	»	»	4.34	»
$\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	»	»	5.02	»	»	6.17
ZnS	26.50	22.28	22.28	31.13	25.87	25.87
SO ⁴ Ba	70.75	70.75	70.75	65.95	65.95	65.95
	97.25	98.83	100.31	97.08	98.38	100.21

	F à 32-34 %.			F à 40-42 %.		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
H ² O	»	0.86	0.86	»	1.00	1.00
Extrait aqueux	»	1.16	1.16	»	1.34	1.34
ZnO	»	4.27	»	»	5.92	»
$\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	»	»	6.07	»	»	8.28
ZnS	34.81	29.54	29.54	41.92	34.68	34.68
SO ⁴ Ba	62.60	62.60	62.60	55.05	55.05	55.05
	97.41	98.43	100.24	96.97	97.99	100.35

Si les analyses de la 3^e colonne ferment un peu haut, cela provient de ce que, en réalité, tout le zinc soluble n'est pas à l'état de $\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, mais partie à cet état et partie à l'état de ZnO.

On peut remarquer que tous ces types donnent comparativement à presque tous les précédents une humidité et une teneur de ZnO de beaucoup supérieures. A l'appui de l'explication que je viens de donner, je vais fournir les résultats analytiques que j'ai obtenus sur 2 échantillons qui m'ont été remis par deux industriels français, ayant voulu installer la fabrication du lithopone en essayant de se soustraire à l'obligation de la calcination. Les produits qu'ils m'ont remis ont été obtenus par double décomposition, passage au filtre-pressé et séchage à 110° environ.

	H.			I.		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
H_2O	»	2.88	2.88	»	2.66	2.66
Extrait aqueux.....	»	0.48	0.48	»	2.02	2.02
ZnO	»	1.66	»	»	1.40	»
$\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$	»	»	2.36	»	»	1.95
ZnS	28.43	26.60	26.60	27.95	26.36	26.36
SO^4Ba	67.40	67.40	67.40	66.70	66.70	66.70
	95.83	99.02	99.72	94.65	99.14	99.69

On voit que, dans ce cas, comme dans les précédents, on ne peut arriver à fermer convenablement l'analyse qu'en admettant le zinc soluble dans l'acide acétique faible à l'état de $\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$.

Pour faire une vérification expérimentale de cette théorie, j'ai précipité une solution de sulfure de baryum par du chlorure de zinc. Le précipité lavé, traité par l'acide acétique à 1 0/0 donne une solution précipitant par l'hydrogène sulfuré. Pendant l'action de l'acide acétique faible, on perçoit très nettement l'odeur de l'hydrogène sulfuré.

Tous ces caractères se retrouvent pendant l'attaque à l'acide acétique faible des lithopones donnant des résultats analytiques anormaux.

De l'ensemble de ces considérations il me paraît donc résulter l'on peut attribuer à la présence de l'oxysulphydrate de zinc les anomalies constatées à l'analyse de quelques types.

N° 163. — Sur deux sucres nouveaux retirés de la manne, le mannéotétrose et le manninotriose. Composition de la manne; par M. C. TANRET.

La manne des pharmacies est une exsudation sucrée qui, dans la saison chaude, se produit sur le frêne, *fraxinus ornus* et fr.

rotundifolia, cultivé dans l'Europe méridionale. Elle nous vient surtout de Sicile et de Calabre (1). La mannite, que Proust y a découverte en 1806, en constitue la partie principale. Selon la saison à laquelle elle a été récoltée, la manne en contient des proportions variables : la manne commune, environ 40 0/0 et la manne en larmes, de 50 à 66 0/0, quelquefois même plus. En y ajoutant un dixième d'eau, 1 à 2 centièmes de sels, c'est tout ce qu'on sait de certain sur sa composition. Le reste serait formé de quelques millèmes d'une résine peu définie et, selon Buignet, de 10 à 12 0/0 d'un mélange de sucre interverti et de saccharose et de plus de 30 0/0 de dextrine. Flückiger dit bien n'y avoir trouvé ni saccharose, ni dextrine, mais il ne spécifie pas ce qui remplacerait cette dernière qui figure dans certaines analyses sous la vague rubrique de « matières mucilagineuses ». En somme, cette question m'a paru mériter de nouvelles recherches. Comme premiers résultats, j'ai déjà réussi à isoler de la manne du lévulose, du glucose et deux sucres nouveaux, assez abondants pour former le sixième environ de la manne en larmes et jusqu'au tiers de la manne ordinaire. Je les appellerai mannéotétrose et manninotriose. C'est d'eux d'abord que je m'occuperai dans cette étude.

MANNÉOTÉTROSE : Préparation. — On commence par débarrasser la manne de la plus grande partie de sa mannite. A cet effet on la dissout dans moitié de son poids d'eau bouillante, puis on ajoute à la solution assez d'alcool fort pour avoir de l'alcool à 70°, dans lequel la mannite est peu soluble à froid. Par refroidissement, elle cristallise. Le lendemain on passe à la trompe, on distille la liqueur alcoolique et on épuise le résidu d'abord par de l'alcool à 95° bouillant, ensuite par de l'alcool à 85° également bouillant et en ayant soin de laisser les liqueurs refroidir et déposer après chaque traitement, jusqu'à ce que le produit resté dans le ballon soit amené à avoir un pouvoir rotatoire voisin de $\alpha_D + 140^\circ$ (2). 2 traitements à l'alcool à 95° et 5 à 6 à l'alcool à 85°, en en employant

(1) Les renseignements suivants, que je dois à l'obligeance de M. Décluy et du bureau de la Chambre de commerce française de Milan, montreront l'importance du commerce de la manne. Suivant les données du ministère des Finances d'Italie, l'exportation en a été en 1898, 1899 et 1900 de 1,833, 2,338 et 1,759 quintaux, pour une valeur de 513,240, 597,000 et 879,500 livres. En 1900, l'Angleterre en a acheté 414 quintaux, la France 411, l'Autriche 173, le Brésil 122, la République argentine 119, les Etats-Unis 113, l'Allemagne 107, etc.

(2) C'est à peu près le produit que Buignet avait pris pour de la dextrine; il lui avait trouvé $\alpha_D + 132^\circ, 45$ [*Ann. Chim. Phys.* (4), t. 14, p. 279].

chaque fois 4 parties, sont en général nécessaires (1). Ce produit est un mélange des sucres cherchés, mais encore impurs ; il est très coloré, réduit la liqueur de Fehling comme 0.11 à 0.20 de son poids de glucose, selon l'espèce de manne (2), et laisse à la calcination environ 3 0/0 de cendres. Pour le purifier, on le défèque au sous-acétate de plomb, puis, après élimination de l'excès de Pb par SO_4H_2 , on dissout à froid dans la liqueur un poids de baryte égal à $\frac{2}{3}$ de celui de la matière sèche et on précipite par l'alcool à 80° . Les sels restent dans l'eau mère. Après décomposition du précipité barytique par CO_2 il reste à faire la séparation des deux sucres. Celle-ci repose sur ce fait que, si on fractionne par l'alcool la précipitation de leur solution additionnée de baryte, le manninotriose, qui est réducteur, s'accumule dans les premières portions, et le mannéotétrose, qui ne l'est pas, dans les dernières. Après un grand nombre de fractionnements suivis de traitements par CO_2 , on arrive à obtenir des produits qui réduisent les uns comme 0,25 de glucose, les autres comme 0,01. Les premiers sont des mélanges de 0,75 de manninotriose et de 0,25 de mannéotétrose ; les seconds, de 0.97 de mannéotétrose et de 0.03 de manninotriose. Il n'est guère possible d'aller au delà ou en deçà.

La solution riche en mannéotétrose se dessèche à l'air comme de la gomme ; concentrée en sirop épais et renfermée dans un flacon bouché, je l'ai vue pendant des mois refuser de cristalliser. Mais dès qu'on l'ensemence avec une trace de sucre cristallisé, la cristallisation commence. Quand elle ne paraît plus augmenter, on délaye la masse pâteuse avec de l'alcool à 70° , on passe à la trompe, on lave les cristaux avec de l'alcool neuf, puis on les sèche à l'air.

Or, pour obtenir les premiers cristaux de mannéotétrose il suffit d'évaporer une partie de la solution au bain-marie jusqu'à ce que la masse durcisse en se refroidissant. Dans ces conditions le sucre cristallise confusément, comme je l'ai signalé pour le glucose (*Bull.* 1895).

Le mannéotétrose dissous dans l'alcool à 80° , 85° ou 90° bouillant s'en dépose par refroidissement sous la forme d'un sirop qui se transforme en quelques jours en cristaux brillants.

(1) On obtient de nouvelles quantités de produit en traitant comme il vient d'être dit le résidu de la distillation de l'alcool à 85° .

(2) C'est en constatant cette variation du pouvoir réducteur allant, selon les mannes, du simple au double, que j'ai acquis la conviction que, malgré la constance approchée de son pouvoir rotatoire, ce produit ne devait être qu'un mélange.

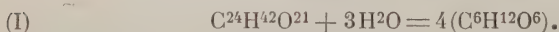
Composition. — La composition du mannéotétrose anhydre correspond à la formule $C^{24}H^{42}O^{21}$; celle du mannéotétrose cristallisé dans l'eau à $C^{24}H^{42}O^{21}.4,5H^2O$ et celle du mannéotétrose cristallisé dans l'alcool à 90° à $C^{24}H^{42}O^{21}.4H^2O$.

L'analyse a donné pour le corps déshydraté à $115-120^\circ$: (I) Matière, $0^{gr},344$; CO^2 , $0^{gr},543$; H^2O , $0^{gr},201$ — (II) Matière, $0^{gr},320$; CO^2 , $0^{gr},507$; H^2O , $0^{gr},185$ — soit en centièmes, trouvé : C, 43.05 et 43.18; H, 6.51 et 6.40 — calculé : C, 43.24; H, 6.30.

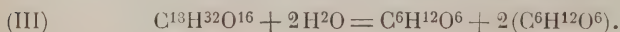
Le mannéotétrose cristallisé dans l'eau ne varie guère à l'air à $12-15^\circ$ que de 2 millièmes de son poids, en plus ou en moins selon l'état hygrométrique. Il se déshydrate incomplètement au-dessus de l'acide sulfurique : un échantillon n'y a perdu que 8.4 0/0 en 75 jours à $14-22^\circ$. C'est donc sur le sucre séché à l'air que se fera la détermination de l'eau de cristallisation, mais avec une incertitude de 0.2 0/0. A 100° la perte d'eau n'a été que de 9.2 et 9.4 0/0; à $115-120^\circ$ elle s'est élevée à 10.70, 10.40, 11.13, 10.73. Le calcul exigeant 10.84 pour $4.5H^2O$ et 9.75 pour $4H^2O$ il semble bien que le sucre cristallise dans l'eau avec $4.5H^2O$. J'ai voulu contrôler cette composition par une combustion du sucre simplement séché à l'air, la différence de carbone des deux formules étant assez grande pour permettre de trancher la question, car pour $C^{24}H^{42}O^{21}.4.5H^2O$ il faut C, 38.55 et H, 6.83, et pour $C^{24}H^{42}O^{21}.4H^2O$ C, 39.02. Or l'analyse a donné C, 38.25 et H, 6.93. Le sucre cristallisé dans l'eau a donc la formule $C^{24}H^{42}O^{21}.4.5H^2O$.

Quant au mannéotétrose cristallisé dans l'alcool à 90° , deux échantillons ont perdu, l'un 9,90 0/0 à $115-120^\circ$ et l'autre 9,85 à $120-122^\circ$. Sa formule est donc $C^{24}H^{42}O^{21}.4H^2O$.

Constitution. — L'hydrolyse du mannéotétrose par les acides minéraux étendus conduit à le faire considérer comme un tétrose: une moléc. de mannéotétrose se transformant par fixation d'eau en 4 moléc. de monoses, savoir : 2 de galactose, 1 de glucose et 1 de lévulose selon l'équation



Cette hydrolyse s'effectue en 2 phases : dans la première, il y a fixation de 1 mol. d'eau et formation de lévulose et d'un sucre nouveau, le manninotriose $C^{18}H^{32}O^{16}$; dans la seconde, le manninotriose fixe à son tour 2 moléc. d'eau et se dédouble en 2 moléc. de galactose et 1 mol. de glucose



Avec l'acide acétique, l'hydrolyse ne dépasse pas la première phase.

C'est en mettant à profit cette différence d'action des acides minéraux et de l'acide acétique sur le mannéotétrose que j'ai pu isoler et doser le lévulose, le galactose et le glucose qui sont produits par son dédoublement, de même que le galactose et le glucose qui le sont par celui du manninotriose. Cette démonstration du mannéotétrose comme tétrose et du manninotriose comme triose étant d'importance capitale, je présenterai l'une et l'autre de front en m'occupant successivement de chacun des monoses formés.

LÉVULOSE. — A cause de l'altération bien connue du lévulose quand on le chauffe à 100° avec les acides minéraux, c'est à l'hydrolyse du mannéotétrose par l'acide acétique qu'il faudra s'adresser, pour l'obtenir pur. On chauffe donc le sucre pendant 2 heures à 100° en matras scellé avec 5 p. d'acide à 20 0/0. La réaction terminée, on enlève l'acide en épuisant la liqueur par l'éther, on distille celle-ci sous pression réduite et, après avoir amené le résidu en consistance d'extrait, on le lave encore à l'éther, puis on le traite par 10 à 15 p. d'alcool à 95° bouillant. Une grande partie du lévulose s'y dissout. On distille cette solution alcoolique et on soumet le sirop lévogyre au traitement classique par la chaux et l'alcool absolu; on obtient ainsi du lévulose cristallisé avec $\alpha_D = -92^{\circ}$.

Le lévulose ainsi caractérisé, on a recours au polarimètre pour savoir ce qui s'en forme par l'hydrolyse du mannéotétrose. Quand celle-ci est finie, on observe la rotation et l'on voit qu'elle est précisément celle que donne le calcul pour le dédoublement du tétrose effectué selon l'équation (II), en prenant $\alpha_D = +167^{\circ}$ pour le manninotriose, comme on le verra plus loin.

EXP. I. — On a chauffé en matras scellé au bain-marie bouillant une solution ($v=30$ cc.) de 3 gr. mannéotétrose cristallisé dans l'acide acétique à 20 0/0. Après 15' la liqueur refroidie à 15° donnait $\alpha +19^{\circ}$; après 40' $\alpha +18^{\circ},33$; après 100' $\alpha +18^{\circ},25$; après 178' $\alpha +18^{\circ}$, soit $\alpha_D +98^{\circ},5$. Le dédoublement théorique du mannéotétrose devant produire $2^{\text{sr}},024$ de manninotriose et $0^{\text{sr}},725$ de lévulose, on calcule $\alpha +18^{\circ},2$, soit $\alpha_D +99^{\circ},27$.

L'examen polarimétrique a encore servi à contrôler la composition du mélange des monoses que donne l'hydrolyse complète du mannéotétrose par les acides minéraux. Mais comme les sucres chauffés avec les acides s'altèrent plus ou moins profondément, c'est le pouvoir rotatoire du sucre chauffé dans les conditions de l'hydrolyse et non plus son pouvoir normal qu'il faut introduire

dans le calcul. J'ai vu ainsi que 3 heures de chauffe à 100° avec l'acide sulfurique à 3 0/0 faisaient tomber le pouvoir rotatoire du galactose à $\alpha_D + 77^{\circ},5$ (solution à $1/20^{\circ}$) et celui du glucose à $\alpha_D + 50^{\circ},6$. Celui du lévulose (solution à $1/40^{\circ}$) n'était plus que $\alpha_D - 63^{\circ},2$ après 2 heures, $\alpha_D - 55^{\circ}$ après 3 heures et $\alpha_D - 45^{\circ}$ après 4 heures. En calculant avec ces nouvelles données le pouvoir rotatoire d'un mélange de 2 p. de galactose, 1 p. de glucose et 1 p. de lévulose on trouve à un degré près qu'il est celui du mannéotétrose hydrolysé.

Enfin, comme nouveau contrôle, j'ai chauffé dans les mêmes conditions, d'une part, un poids donné de mannéotétrose, de l'autre, les poids des monoses que l'hydrolyse doit produire. Dans les deux cas les rotations observées ont encore été les mêmes.

Exp. II. — 3 gr. de mannéotétrose cristallisé ont été dissous dans SO^4H^2 à 3 0/0 ($v=30$ cc.) et chauffés en matras scellé dans l'eau bouillante. Après 15' on a trouvé: $\alpha + 16^{\circ}$, après 75', $\alpha - 10^{\circ},75$; après 135', $\alpha + 8^{\circ}$; après 195', $\alpha + 7^{\circ},75$. Les sucres formés pesant $2^{\text{gr}},90$, on aurait $\alpha_D + 38^{\circ}$ à 39° . — Trouvé: $\alpha_D + 40^{\circ}$.

Exp. III. — On a chauffé dans les mêmes conditions un mélange de $1^{\text{gr}},45$ de galactose, $0^{\text{gr}},725$ de glucose, $0^{\text{gr}},725$ de lévulose (poids des sucres produits par l'hydrolyse de 3 gr. de mannéotétrose hydraté). On a trouvé après 135', $\alpha + 7^{\circ},25$ et après 195', $\alpha + 7^{\circ},75$. L'équation (I) est donc exacte.

GALACTOSE. — L'hydrolyse sulfurique du mannéotétrose et du manninotriose permet d'obtenir le galactose avec la plus grande facilité. Mais, de même que pour le sucre de lait, la quantité qu'on en retire cristallisé n'est pas théorique: une partie qui a été altérée refuse de cristalliser, une autre ne cristallise que mélangée à du glucose. On l'a donc dosé à l'état d'acide mucique. Comme le poids de cet acide varie pour peu que AzHO^3 employé soit un peu plus ou un peu moins concentré, ou la chauffe plus ou moins forte (1), j'ai opéré par comparaison en traitant en même temps et autant que possible dans les mêmes conditions des poids égaux de lactose anhydre, de mannéotétrose anhydre et de manninotriose. Les deux premiers ont donné sensiblement le même poids d'acide et le dernier un poids moitié plus élevé, soit pour $1^{\text{gr}},50$ de chaque sucre, $0^{\text{gr}},25$ d'acide mucique avec le lactose $0^{\text{gr}},268$ avec le tétrose et $0^{\text{gr}},39$ avec le manninotriose. Sur les 4 mol. de monose produites par l'hydrolyse du mannéotétrose, il y en a donc 2 de galactose, comme il y en a aussi 2 sur les 3 qui proviennent du manninotriose.

GLUCOSE. — Quand le galactose a cristallisé, on le débarrasse de de son eau-mère avec de l'alcool méthylique. puis on évapore ce

ernier. Le résidu lavé à l'alcool absolu froid et redissous dans un peu d'eau est mis à cristalliser. Au bout d'un temps quelquefois assez long, surtout pour le mannéotétrose, le tout se prend en masse; on le délaye avec de l'alcool à 90° et on passe à la trompe. Le produit ainsi obtenu a un pouvoir rotatoire qui varie de $\alpha_D + 56^\circ$ à $\alpha_D + 62^\circ$: c'est du glucose souillé de galactose, comme celui des dernières cristallisations du galactose préparé par l'hydrolyse du lactose. Pour caractériser le glucose, j'ai transformé le mélange des deux sucres en leurs acétines en le chauffant avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium. Le produit recristallisé dans l'alcool à 90° fondait à 130° et avait $\alpha_D + 5^\circ$ en solution chloroformique. Or l'acétine α du glucose fond à 130° et a $\alpha_D + 4^\circ$. L'acétine du galactose qui est beaucoup plus soluble dans l'alcool et a $\alpha_D + 45^\circ$ était restée dans l'eau-mère (2).

Quant à la proportion de glucose produite par l'hydrolyse du mannéotétrose, les expériences II et III montrent nettement qu'elle est de 1 molécule.

Propriétés physiques. — Les cristaux de mannéotétrose formés dans l'eau sont microscopiques. Ceux qui proviennent de la cristallisation du sirop déposé par l'alcool à 90° saturé bouillant, sont purs et brillants. M. Wyruboff, qui a eu l'obligeance de les examiner, les a trouvés clinorhombiques. Voici la note qu'il m'a remise :

« Les crist. ont toutes leurs faces arrondies et donnent des images allongées ne permettant aucune détermination quelque peu précise. Je n'ai pu trouver qu'un seul individu donnant des mesures un peu près acceptables, mais le calcul des paramètres ne doit être considéré que comme tout à fait approximatif, d'autant plus que je n'ai pu avoir aucun angle de contrôle. La forme est clinorhombique avec les faces $p(001)$, $m(110)$ et $e'(011)$. J'ai eu :

mm	$\bar{1}10-110$	$87^\circ 10'$
$e'e'$	$0\bar{1}1-011$	$134^\circ 20'$
$e'm$	$\bar{1}10-011$	$105^\circ 10'$

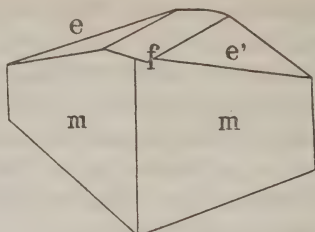
On calcule de là :

$$1,0512 : 1 : 0,4213; \quad \gamma = 91^\circ, 46'.$$

(1) Cette réaction est toujours délicate. Buignet l'avait essayée, sans la réussir, sur le produit dextrogyre de la manne insoluble dans l'alcool à 90°.

(2) En traitant de même un résidu de préparation de galactose qui avait $\alpha_D + 58^\circ$, j'ai obtenu la même acétine α du glucose.

Plan des axes optiques perpendiculaire au plan de symétrie.
Biréfringence faible ».



Le mannéotétrose se dissout à 13° dans 0,75 p. d'eau ; il est soluble à 15° dans 14 p. d'alcool à 60°, 55 p. d'alcool à 70° et 300 p. d'alcool à 80°. Le sucre hydraté fond à 100° (en tube effilé fermé) ; le sucre anhydre commence à s'agglutiner vers 140° et ne fond qu'à 170° sans se colorer. Le mannéotétrose est dextrogyre : $\alpha_D = +133^{\circ},85$ pour le sucre à 4,5H²O, en solution à 1/10°, soit $\alpha_D + 150^{\circ}$ rapporté au sucre anhydre. Le mannéotétrose a une saveur sucrée.

Propriétés chimiques. — Le mannéotétrose qui n'a pas été chauffé ne réduit pas la liqueur de Fehling ; mais sous les moindres influences il fixe de l'eau et devient réducteur. Les acides minéraux étendus le dédoublent d'abord en lévulose et manninotriose (I), puis transforment ce dernier en galactose et glucose (II) ; ce dédoublement n'est complet qu'au voisinage de 100°. Avec l'acide acétique, l'hydrolyse s'arrête à la mise en liberté du lévulose et du manninotriose : le mélange de ces deux sucres a alors $\alpha_D + 99^{\circ}$ et réduit comme moitié son poids de glucose. Cette hydrolyse faible est aussi produite par l'invertine de la levure (1), les ferments de l'aspergillus, l'émulsine et la diastase, mais avec des vitesses différentes, l'invertine étant la plus active et la diastase la plus faible.

(1) J'obtiens un suc de levure très riche en invertine en plongeant dans de l'éther un nouet de toile fine rempli de levure pressée ; il s'en écoule par exosmose jusqu'à 35 0/0 du poids de la levure en 48 heures. Pour donner une idée de l'activité de ce suc, je dirai qu'à la dose de 2 cc. il invertit complètement à 22° en 24 heures 30 cc. d'une solution de saccharose à 1/10°. J'ai vu quelquefois ce suc préparé en hiver avec de la levure haute très fraîche contenir un peu de la zymase de Büchner et dégager CO² par addition de sucre. Ce suc éthéré, beaucoup plus riche en invertine que la macération d'aspergillus, se conserve très longtemps. 2 cc. de suc de levure ont hydrolysé 0^{gr},80 de mannéotétrose ($v = 18$ cc.) en 48 heures à 22°.

ces zymases. L'eau même agit sur le mannéotétrose (1) : en chauffant pendant 12 heures à 100° en matras scellé une solution de sucre à 2,5 0/0, j'en ai vu 1/30° s'hydrolyser, et pour une solution à 5 0/0 maintenue 30 heures à 60-80°, la proportion s'est élevée à 1/9°. Il résulte de cette action de l'eau sur le mannéotétrose que le sucre ne peut guère être déshydraté à chaud sans s'hydrolyser partiellement en fixant quelques millièmes de son eau de cristallisation. Cette hydrolyse est d'autant plus grande que la déshydratation est moins rapide. Un échantillon, par exemple, qui chauffé pendant 3 heures à 100°, avait perdu 9,4 0/0 d'eau, réduisait comme 0,085 de glucose et n'avait plus que $\alpha_D + 137^\circ,5$; il s'était ainsi hydrolysé 0,17. Par contre, un autre qui avait été porté de 85° à 112° en 50 minutes avec une perte de 9 0/0, puis de 110 à 120° en 10 minutes en perdant encore 0,40, soit en tout 9,4 comme le précédent, ne réduisait que comme 0,009 de glucose et avait $\alpha_D + 147^\circ,9$; il ne s'était ainsi hydrolysé en 1 heure que 0,018 de sucre.

On a pu cependant obtenir du mannéotétrose anhydre sans lui faire subir la moindre hydrolyse. Du sucre hydraté qui avait perdu 9,4 0/0 sur l'acide sulfurique en 75 jours à 14-15° a été maintenu une heure à l'étuve à 115-120° pour y achever rapidement sa déshydratation. Ce mannéotétrose n'était pas devenu réducteur. On arrive au même résultat quand on porte du sucre hydraté sur le bocal Maquenne chauffé à 150°. Il se déshydrate aussitôt et ne fond qu'à 170°, tandis que le sucre partiellement hydrolysé fond à des températures plus basses et variables.

Le mannéotétrose fermente directement par la levure. L'invertine le dédoublant en lévulose et manninotriose, le lévulose disparaît le premier en quelques jours à 22°, puis la triose fermente à son tour, mais avec une extrême lenteur (2).

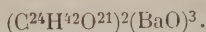
Le mannéotétrose ne précipite ni par l'acétate neutre, ni par le sous-acétate de plomb, mais seulement par l'acétate ammoniacal en donnant le composé $C_{24}H_{34}P_4O_{21}$. Trouvé : Pb, 54.94 ; calculé : Pb, 55.68. (Matière, 0^{gr},967 ; SO_4Pb , 0^{gr},778.)

La baryte ne précipite le mannéotétrose ni à chaud, ni à froid.

(1) J'ai déjà observé que l'inuline, la pseudo-inuline, l'hélianthénine, l'inulénine et la synanthrine s'hydrolysent sous l'influence de l'eau seule (*Bull. Soc. chim.*, 1893).

(2) Cette fermentation est si lente, surtout quand la température n'est pas très élevée, que j'ai cru un moment qu'elle n'était que partielle et s'arrêtait au manninotriose (*Comptes rendus*, séance du 30 juin 1902).

L'alcool précipite de sa solution barytique le composé :



Trouvé : BaO, 26.46 ; calculé : BaO, 25.62. (Matière, 0^{gr},975 SO⁴Ba, 0^{gr},403.)

Le mannéotétrose, partiellement déshydraté, a donné par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium une acétine qu'on a traitée de nouveau, après l'avoir desséchée, par l'anhydride et l'acétate. On a obtenu ainsi un éther dont la composition a été trouvée intermédiaire entre $C^{24}H^{26}O^5(C^2H^3O^2)^{16}$ et $C^{24}H^{26}O^6(C^2H^3O^2)^{15}$. J'adopterai la première formule comme plus rationnelle et plus probable, une partie de l'éther analysé ayant pu être incomplètement acétylée.

L'acétine dissoute dans l'acétone a été saponifiée par SO⁴H² : 4.2 0/0. Pour 0^{gr},60 matière on a trouvé 0^{gr},42 C²H⁴O², soit 70 0/0. La première formule exige 71.75 et la seconde 69.44.

Cette acétine est presque insoluble dans l'eau ; elle est amorphe et se ramollit un peu au-dessus de 100°. Elle est dextrogyre $\alpha_D + 127^\circ$ en solution dans l'acide acétique et $\alpha_D + 125^\circ$ en solution dans l'alcool. Sa saponification par la baryte en a régénéré le mannéotétrose.

MANNINOTRIOSE. — Le manninotriose est le sucre qui accompagne le mannéotétrose dans la manne ; il provient vraisemblablement de son hydrolyse spontanée par l'eau ou quelque ferment. Pour l'obtenir, on part, soit du mannéotétrose pur, soit du mélange naturel des deux sucres purifié par son passage à la baryte et enrichi en manninotriose. Dans les deux cas le traitement et les résultats sont identiques. On chauffe le sucre à hydrolyser pendant 4 heures à 100° en matras scellé avec de l'acide acétique à 20 0/0. La réaction achevée, on débarrasse la liqueur de l'acide en l'agitant à diverses reprises avec une grande quantité d'éther ; on distille ensuite sous pression réduite et après avoir amené le résidu en consistance d'extrait, on l'épuise par l'alcool à 90° bouillant, puis on le dissout dans juste assez d'alcool à 80° bouillant. Le dépôt qui se forme par refroidissement est de nouveau soumis deux ou trois fois au même traitement par l'alcool à 80° jusqu'à ce que par l'élimination du lévulose resté dans l'alcool, il ne donne plus sensiblement la réaction de Séliwanof (ClH et résorcine) ; on passe au charbon et l'on évapore à siccité. On purifie encore le sucre en le dissolvant, après l'avoir bien déshydraté, dans l'alcool éthylique ou méthylique absolus et bouillants.

Composition. — L'analyse et les réactions du manninotriose conduisent à lui attribuer la formule C¹⁸H³²O¹⁶.

L'analyse du sucre déposé de l'alcool absolu bouillant et desséché à 115-120° a donné : (I) matière, 0^{gr},298 ; CO², 0^{gr},466 ; H²O, 0^{gr},176 — (II) matière, 0,284 ; CO², 0^{gr},447 ; H²O, 0,169 — soit en centièmes, trouvé : C, 42.95 et 42.90 ; H, 6.54 et 6.58 — calculé : C, 42.86 ; H, 6.35.

Le manninotriose hydrolysé par les acides minéraux étendus se lédouble en 2 mol. de galactose et 1 mol. de glucose. C'est donc bien un triose.

On a vu comment le galactose et le glucose ont été caractérisés et le premier, dosé par comparaison à l'état d'acide mucique. L'examen polarimétrique du manninotriose hydrolysé donne la proportion des deux sucres formés.

EXP. — On a chauffé à 100° en matras scellé 1^{gr},22 de manninotriose avec de l'acide sulfurique à 3 0/0 ($v=30$ cc.). Après 1 heure la rotation était $\alpha + 7^{\circ},5$; après 2 heures, $\alpha + 6^{\circ},25$; après 2 h. 30', $\alpha + 6^{\circ}$. Après une demi-heure de plus, elle n'avait pas sensiblement changé. Le poids des sucres produits par l'hydrolyse étant de 1^{gr},305, on a pour pouvoir rotatoire final $\alpha_p 69^{\circ},2$. Or le calcul donne $\alpha_p 71^{\circ},5$ pour un mélange de 2 p. de galactose et 1 p. de glucose en solution à 1/23°. Cette légère différence s'explique par un commencement d'altération des sucres. On a, en effet, dans une expérience de contrôle, remplacé le manninotriose par 0^{gr},87 de galactose et 0^{gr},435 de glucose anhydre, poids des sucres produits par l'hydrolyse de 1^{gr},22 de manninotriose et l'on a observé après 2 h. 15', $\alpha + 6^{\circ} 13'$, et, après une nouvelle heure, $\alpha + 6^{\circ}$, comme dans l'hydrolyse du manninotriose.

Propriétés physiques. — Le manninotriose se sépare de l'alcool absolu bouillant sous forme de globules légèrement biréfringents, et de l'alcool méthylique sous forme de bâtonnets à contours arrondis. Il n'a pu être obtenu nettement cristallisé. Ce sucre est soluble dans l'eau froide en toutes proportions. Très soluble dans l'alcool faible, il ne se dissout plus à 15° que dans 60 p. d'alcool à 85° et 130 p. d'alcool à 90°. L'alcool absolu bouillant en dissout environ 1/200. Il est plus soluble dans l'alcool méthylique absolu bouillant qui en retient 1/35 à 20°. Ce sucre est extrêmement hygrométrique.

Le manninotriose se ramollit vers 140° et fond vers 150°. Il est dextrogyre : $\alpha_p + 167^{\circ}$. Sa saveur est faiblement sucrée.

Propriétés chimiques. — Le manninotriose réduit la liqueur de Fehling comme 0^{gr},33 de glucose. Il fermente par la levure de bière, mais très lentement. Les ferments qui hydrolysent le mannéotétrose sont sans action sur lui. On a vu qu'il n'est pas

hydrolysé à 100° par l'acide acétique à 20 0/0, mais qu'il l'es facilement par les acides minéraux étendus.

Le manninotriose se combine lentement avec la phénylhydrazine pour donner une hydrazone. En chauffant 4 heures à 100° 1 p. de manninotriose avec 1 p. d'eau et 1,2 p. de phénylhydrazine, on obtient, après lavage à la benzine, une hydrazone peu soluble dans l'éther acétique, mais très soluble dans l'eau et l'alcool. Cette hydrazone qui est incristallisable a $\alpha_D + 21^{\circ}$. Par l'aldéhyde benzoïque on en a régénéré du manninotriose à peine altéré $\alpha_D + 159^{\circ}, 5$.

Le manninotriose chauffé en solution assez concentrée (1/15) avec de l'acétate de phénylhydrazine a donné par refroidissement une osazone fondant à 122° . Cette osazone cristallise en boules d'aiguilles microscopiques qui s'agglutinent quand on les dessèche. Elle est assez soluble dans l'eau.

Le manninotriose ne précipite ni par l'acétate neutre, ni par le sous-acétate de plomb. Par l'acétate ammoniacal il a donné un précipité dont la composition paraît être $C^{18}H^{24}Pb^4O^{16}$. Calculé pour $C^{18}H^{24}Pb^4O^{16}$: Pb, 62.51; trouvé, 60.86.

La formule $C^{18}H^{32}O^{16}.4PbO$ exige : PbO, 63.86; trouvé, 65.16 (Produit, lavé à l'eau ammoniacale et séché à 100° , 1^{gr}, 096. SO^4Pb , 0^{gr}, 977).

Le manninotriose ne précipite par la baryte qu'en présence de l'alcool. On a obtenu le composé $C^{18}H^{32}O^{16}.BaO$. Calculé, 23.28; trouvé, 23.33 (Un précipité décomposé par CO_2 a donné 6^{gr}, 99 manninotriose et 2^{gr}, 75 CO^3Ba).

L'éther dodécacétique du manninotriose $(C^{18}H^{20}O^4)(C^2H^3O^2)^{12}$ a été préparé en chauffant le sucre avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium, puis en soumettant au même traitement l'acétine obtenue pour l'acétyle à fond. On a dosé 70,9 et 70 0/0 $C^2H^4O^2$ par saponification sulfurique en présence d'acétone pour tenir l'acétine en dissolution. Calculé, 71.4. La formule $C^{18}H^{21}O^5(C^2H^3O^2)^{11}$ n'exigerait que 68.33 $C^2H^4O^2$ (Matière, 0^{gr}, 447 et 0^{gr}, 60; trouvé $C^2H^4O^2$, 0^{gr}, 317 et 0^{gr}, 42.

Cet éther est à peine soluble dans l'eau; il est incristallisable et se ramollit vers 105° . Il est dextrogyre : $\alpha_D + 131^{\circ}$ dans l'ac. acétique et $\alpha_D + 135^{\circ}$ dans l'alcool à 95° .

Oxydation. — L'oxydation du manninotriose par Br a donné l'acide manninotritionique $C^{18}H^{32}O^{17}$. Pour le préparer, on a dissous 10 gr. de sucre dans 40 gr. H^2O et ajouté en plusieurs fois 5 gr. de Br. Au bout de 8 jours, quand la liqueur ne réduit que très peu la liqueur de Fehling, on chasse la plus grande partie de Br par

en courant d'air, on enlève ce qui en reste avec des rognures d'argent et on précipite BrH par Ag^2O , puis l'excès de Ag par ClH . On sature la liqueur bouillante par CO^3Ca , on filtre chaud, on concentre et on épuise le résidu sirupeux par l'alcool à 80° bouillant qui dissout le manninotriose qui a échappé à la réaction. On décompose ensuite le trionate de calcium par l'acide oxalique. La solution filtrée donne par évaporation un mélange d'acide et de lactone à saveur légèrement sucrée et acide; son pouvoir rotatoire immédiat $\alpha_D + 157^\circ, 5$ tombe ensuite à $\alpha_D + 138^\circ, 7$.

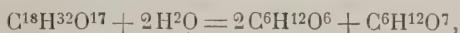
Ce mélange n'est saturé que progressivement par l'eau de baryte; au fur et à mesure de sa neutralisation il s'acidifie en s'hydratant jusqu'à ce qu'on ait employé la quantité de BaO théorique. Desséché à 110° , il a présenté à l'analyse une composition intermédiaire entre celles de l'acide et de sa lactone. Trouvé : C, 42.56; H, 6.29. Calculé pour l'acide manninotritionique $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^{17}$: C, 41.53; H, 6.15. Calculé pour la lactone $\text{C}^{18}\text{H}^{30}\text{O}^{16}$: C, 43.02; H, 5.97 (Matière, $0^{\text{sr}}, 3255$; CO^2 , $0^{\text{sr}}, 508$; H^2O , $0^{\text{sr}}, 185$).

L'acide manninotritionique est monobasique; ses sels sont incristallisables. Celui de calcium $(\text{C}^{18}\text{H}^{31}\text{O}^{17})^2\text{Ca}$ a donné : Ca, 3.75; calculé, 3.72 (Matière, $1^{\text{sr}}, 012$; CO^3Ca , $0^{\text{sr}}, 095$).

Le sel de baryum $(\text{C}^{18}\text{H}^{31}\text{O}^{17})^2\text{Ba}$ a donné : Ba, 11.41; calculé, 11.65 ($1^{\text{sr}}, 195$ du mélange a saturé $0^{\text{sr}}, 153$ BaO).

L'acide manninotritionique ne réduit pas la liqueur de Fehling.

La plus importante réaction de l'acide manninotritionique est son dédoublement par les acides minéraux étendus en galactose et acide gluconique



réaction qui montre que la fonction aldéhydique du manninotriose appartient à son reste de glucose.

EXP. — On a chauffé à 100° $5^{\text{sr}}, 1$ du mélange d'acide et de lactone avec SO^4H^2 à 3 0/0 ($v = 75$ cc.). Après 2 h. 20 m., on trouvait $\alpha + 9^\circ, 33$, soit $\alpha_D + 68^\circ$; après une nouvelle heure, $\alpha + 8^\circ, 16$, soit $\alpha_D + 60^\circ$, exactement le pouvoir rotatoire d'un mélange de 2 p. de galactose et de 1 p. d'acide gluconique dont la solution vient d'être chauffée. Après une nouvelle chauffe de 1 heure, il s'était formé de l'acide humique et α n'était plus lisible. Après avoir précipité SO^4H^2 par BaO on a fait bouillir la liqueur avec CO^3Ca , on l'a filtrée chaude et concentrée en sirop. Celui-ci a été repris par l'alcool à 80° bouillant. Le résidu, ainsi que la partie qui s'est déposée par refroidissement, a été redissous dans une petite quantité d'eau; le lendemain la cristallisation du gluconate de Ca

commençait. On en a recueilli 1^{gr},53. L'alcool évaporé a donné un résidu de galactose encore impur $\alpha_D + 72^\circ$, qui, recristallisé avait le pouvoir normal $\alpha_D + 81^\circ,5$.

Le gluconate de Ca a été analysé. Il a donné 9.3 Ca. Calculé pour $(C^6H^{12}O_7)_2Ca$, 9.06 Le gluconate dissous dans l'eau additionnée de ClH a donné immédiatement $\alpha_D + 3^\circ$, rapporté à l'acide gluconique. Celui-ci était donc bien caractérisé.

Cryoscopie. — Le mannéotétrose et le manninotriose ont été cryoscopés. On a obtenu les résultats suivants :

Mannéotétrose.

P.	C.	$\frac{C}{P} \times 666.$
Poids de sucre dans 100 gr. d'eau.	Abaiss. du point de congélation.	Abaissement moléculaire.
1 gr.....	0,030	19,98
1 ^{gr} ,99	0,060	20,05
3 ^{gr} ,98	0,130	21,75
7 ^{gr} ,78	0,255	21,83

Manninotriose.

P.	C.	$\frac{C}{P} \times 504.$
1 gr.....	0,0375	18,90
3 gr.....	0,1300	21,67
5 gr.....	0,2275	22,95
7 gr.....	0,3125	22,50

On voit que l'analyse l'emporte sur la cryoscopie pour la fixation des poids moléculaires du mannéotétrose et du manninotriose.

La cryoscopie des acétines du mannéotétrose et du manninotriose m'a présenté une anomalie que je me contente de signaler pour le moment.

Pour l'acétine du tétrorse j'ai obtenu $C = 0^\circ,20$ pour $P = 4^{\text{gr}},05$, ce qui donne pour le poids moléculaire : $M = TP:C = 789.7$. Or l'acétine $C^{24}H^{26}O^5(C^2H^3O^2)^{16} = 1338$ et le mannéotétrose $C^{24}H^{42}O^{21} = 666$.

Pour l'acétine du triose j'ai obtenu $C = 0^\circ,20$ pour $P = 3^{\text{gr}},22$, ce qui donne pour le poids moléculaire $M = TP:C = 628$. Or l'acétine $(C^{18}H^{20}O^4)(C^2H^3O^2)^{12} = 1008$ et le manninotriose $C^{18}H^{32}O^{16} = 504$.

Composition de la manne.

Une solution de manne additionnée de levure fermente activement pendant les premiers jours, puis très lentement pendant

ongtemps (1). En mesurant le gaz dégagé, Buignet a calculé qu'à 28° il se détruisait en 3 jours 11.28 0/0 de la manne, et en 90 jours 21.62, sans que la fermentation fût cependant achevée. Selon lui, la première fermentation était due à des sucres et la suivante à de la dextrine. L'examen polarimétrique lui ayant de plus montré que la rotation d'une solution de manne qui a fermenté pendant quelques jours est restée à peu près ce qu'elle était avant la fermentation, Buignet en concluait que les sucres disparus devaient avoir des pouvoirs rotatoires de sens contraire et étaient l'un, réducteur; l'autre non réducteur. Mais quels sont ces sucres? A la suite de nombreux essais à la liqueur de Fehling et d'examen polarimétriques avant et après l'action des acides, il écrivait : « Il y a donc de fortes raisons pour croire que les sucres réducteur et non réducteur sont du sucre de canne et du sucre interverti. » (p. 291). Ce serait d'après lui, un mélange de 4^{er}, 25 du premier et de 7^{er}, 05 du second pour 100 gr. de manne.

Aucun sucre défini, autre que la mannite, n'ayant encore été retiré de la manne, j'ai cherché à combler cette lacune. J'ai réussi à en isoler du lévulose, du glucose et les deux sucres nouveaux, le mannéotétrose et le manninotriose qui viennent d'être étudiés. Ceux-ci constituent, comme on l'a vu, la partie de l'extrait de manne qui est peu soluble dans l'alcool à 85°; le lévulose et le glucose, au contraire, se trouvent dans la partie soluble dans l'alcool à 95° bouillant. Cet alcool distillé laisse un résidu qui, épuisé par le chloroforme, lui cède de la résine amère. En le traitant ensuite par le procédé classique à la chaux et à l'alcool absolu on obtient du lévulose cristallisé. J'ai retiré ainsi 19 gr. de lévulose de 850 gr. de manne en larmes et 26 gr. de 1100 gr. de manne en sortes. Quant au glucose, on en fait l'hydrazone qu'on décompose ensuite. A cet effet, on précipite par CO² la chaux de la liqueur d'où le lévulose a été séparé, on concentre en sirop clair et on ajoute 25 0/0 de phénylhydrazine. Au bout de quelques jours on sépare à la rompe de l'hydrazone de mannose (2) qui a cristallisé, puis on chauffe la liqueur pendant 20 minutes à 100°. Après refroidissement on la lave à la benzine pour enlever la phénylhydrazine non combinée; on l'épuise avec de l'éther acétique qui s'empare de

(1) BUIGNET, *loc. cit.*, p. 293.

(2) Cette hydrazone est blanche, à peine soluble dans l'eau et fusible à 199°. Le mannose s'était formé par l'action de la chaux sur le lévulose. Quand le mélange des sucres n'a pas été traité par la chaux, cette hydrazone n'apparaît pas, ce qui montre bien (comme on le savait déjà) que la manne ne contient pas de mannose.

l'hydrazone du glucose; on distille l'éther, et on chauffe le résidu avec de l'aldéhyde benzoïque. Le sucre ainsi mis en liberté, on évapore sa solution en sirop; on lave celui-ci avec de l'alcool absolu, on le redissout dans un peu d'eau et on le met à cristalliser. Quand le tout est pris en masse, on passe à la trompe et on lave la poudre cristalline à l'alcool à 80°. Elle est formée de glucose facile à caractériser.

J'ai dosé approximativement le lévulose et le glucose de la manne en suivant la méthode que j'ai exposée récemment (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 27, p. 392). En opérant sur l'extrait de 100 gr. de manne préparé avec de l'alcool à 70°, j'ai retiré de la manne en sortes, 5^{gr},61 de sucre ayant $\alpha_D - 23^\circ,05$, et de la manne en larmes, 4^{gr},14 avec $\alpha_D - 21^\circ$. En ajoutant 1/10 au poids de glucose et 1/5 à celui du lévulose pour compenser les pertes inhérentes au procédé, on trouve que la manne en larmes examinée contenait environ 2,25 0/0 de glucose avec 2,50 de lévulose, et la manne en sortes 3,1 de glucose avec 3,4 de lévulose.

Il ne m'a pas été possible d'isoler une trace de saccharose. Du reste, ce que nous savons maintenant de l'action de la levure sur le mannéotétrose suffit à expliquer en partie les observations de Buignet. L'invertine hydrolysant le tétrose, le lévulose formé fermenté avec celui qui accompagne le glucose dans la manne, puis cette fermentation achevée, celle du manninotriose se continue avec une grande lenteur. En même temps que le tétrose s'hydrolyse, son pouvoir rotatoire dextrogyre tombe de $\alpha_D + 150^\circ$ à $\alpha_D + 99^\circ$, pour se relever, après destruction du lévulose, à $\alpha_D + 125^\circ$, de sorte qu'il y a, en définitive, une perte finale de 1/6 de la rotation à droite due au tétrose et c'est cette perte qui vient remplacer celle que Buignet attribuait au saccharose.

Quant à l'origine du lévulose libre de la manne, je pense qu'elle provient pour une grande partie au moins de l'hydrolyse faible du mannéotétrose sous l'influence de l'eau ou de quelque ferment hydratant. La manne en contient, en effet, d'autant plus qu'elle est plus riche en manninotriose.

Je dois dire, en terminant, que le lévulose et le glucose ne sont pas les seuls sucres contenus dans l'extrait alcoolique de la manne: il y en a encore près de 10 0/0 qu'il reste à isoler et à caractériser. C'est cet inconnu qui ne permet pas de pousser à fond la discussion relative au pouvoir rotatoire de la manne. Sous cette réserve, je crois pouvoir donner des mannes commerciales la composition approximative suivante rapportée à 100 parties, défalcation faite des

débris de feuilles, bois, etc., et étant entendu que le passage se fait insensiblement de l'une à l'autre.

	Manne commune.	Manne en larmes.
Mannite	40	55
Eau	10	10
Glucose.....	3	2,2
Lévulose.....	3,4	2,5
Mannéotétrose.....	16	12
Manninotriose.....	16	6
Sels.....	2	1,5
Résine.....	0,1	0,05
<i>Encore indéterminé</i>	le reste	le reste

N° 164. — Sur un nouveau phénol diiodé ; par M. P. BRENANS.

J'ai étudié antérieurement (1) deux phénols diiodés



La présente note a pour objet de faire connaître un isomère nouveau, le phénol diiodé $\text{OH-C}^6\text{H}^3\text{-I}^2 \text{ 1.3.6}$, que j'ai obtenu en partant de l'orthonitraniline. En mélangeant des solutions de chlorure d'iode et d'orthonitraniline dans l'acide acétique, j'ai préparé, *en variant les conditions*, tantôt l'orthonitraniline diiodée $\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzH}^2)(\text{AzO}^2)(\text{I}^2) \text{ 1.2.4.6}$, tantôt l'orthonitraniline monoiodée $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzH}^2)(\text{AzO}^2)(\text{I}) \text{ 1.2.4}$. Le dérivé diazoïque de ce dernier corps a été décomposé au moyen de l'iodure de potassium et a fourni un *nitrobenzène diiodé* $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)(\text{I}^2) \text{ 1.3.6}$. La base correspondante, l'aniline diiodée $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzH}^2)(\text{I}^2) \text{ 1.3.6}$ a donné, par diazotation et décomposition du diazoïque en présence de l'eau, le *diiodophénol* $\text{OH-C}^6\text{H}^3\text{-I}^2 \text{ 1.3.6}$. Je vais indiquer les modes de production et les propriétés de ces différents corps.

I. ORTHONITRANILINE DIODÉE $\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzH}^2)(\text{AzO}^2)(\text{I}^2) \text{ 1.2.4.6}$. — Lorsqu'on ajoute peu à peu, en agitant, une solution acétique de 2^{gr},5 de chlorure d'iode (2 mol.) à une dissolution de 13^{gr},8 d'orthonitraniline (1 mol.) dans 80 gr. d'acide acétique, maintenue à 0-80°, il y a dégagement d'acide chlorhydrique. Après avoir hauffé vers 80° pendant 2 heures pour terminer la réaction, on verse la solution dans 1 litre d'eau bouillante et on fait passer dans la liqueur chaude un courant de vapeur d'eau ; ce dernier entraîne une partie de l'acide acétique, un peu d'iode et de l'orthonitraniline

(1) *Comptes rendus*, t. 132, p. 831 ; t. 134, p. 357.

qui ont échappé à la réaction. Le liquide en refroidissant abandonne 34 gr. environ d'un corps qui a cristallisé dans l'acétone bouillante en aiguilles jaunes, fusibles à 154° (corr.), présentant la composition d'une *orthonitraniline diiodée* (théorie pour $C^6H^4O^2Az^2I^2$: I, 65.13; trouvé: I, 64.48 et 64.75). Ce corps peu soluble dans l'eau, l'alcool, est plus soluble dans l'éther, le chloroforme, l'acide acétique et surtout le benzène et l'acétone; j'indiquerai prochainement les raisons qui me portent à le considérer comme l'isomère $C^6H^2(AzH^2)(AzO^2)(I^2)$ 1.2.4.6.

II. ORTHONITRANILINE MONOIODÉE $C^6H^3(AzH^2)(AzO^2)(I)$ 1.2.4. — Elle se forme en faible quantité dans la réaction précédente; elle a été obtenue en versant peu à peu, en agitant, une solution acétique de 23^{gr},55 de chlorure d'iode (1 mol.) dans une dissolution de 20 gr. d'orthonitraniline (1 mol.) et 80 gr. d'acide acétique. La réaction commencée à froid est achevée en portant la température vers 80°, 1 heure ou 2; il y a dégagement d'acide chlorhydrique et dépôt d'un précipité cristallin. On verse le mélange dans 2 litres d'eau bouillante, on entraîne avec la vapeur d'eau une partie de l'acide acétique, un peu d'iode et de l'orthonitraniline qui n'ont pas réagi. La solution fournit, en refroidissant, 35 à 36 gr. d'un corps cristallisé en longues aiguilles jaunes orangées. Par recristallisation dans l'alcool chaud, celui-ci s'est déposé en gros prismes, fusibles à 122°; il présente les propriétés de l'*orthonitraniline iodée* $C^6H^3(AzH^2)(AzO^2)(I)$ 1.2.4 déjà obtenue par une voie différente (1).

III. NITROBENZÈNE DIODÉ $C^6H^3(AzO^2)(I^2)$ 1.3.6. — Pour transformer l'orthonitraniline monoiodée $C^6H^3(AzH^2)(AzO^2)(I)$ 1.2.4 en nitrobenzène diodé $C^6H^3(AzO^2)(I^2)$ 1.3.6, je dissous 26^{gr},4 d'orthonitraniline iodée dans un mélange froid de 70 cc. d'acide acétique, 70 cc. d'acide sulfurique concentré et 75 cc. d'eau. La solution refroidie à 0° et additionnée, en agitant au moyen d'une turbine, d'une solution de 7 gr. de nitrite de soude dans 30 cc. d'eau glacée. L'addition terminée après 1 heure environ, j'y ajoute, en refroidissant, une solution de 16^{gr},6 d'iodure de potassium dans 30 cc. d'eau; de l'azote se dégage et il se dépose un produit cristallin, jaune brun. Le mélange est porté ensuite lentement vers 60° afin d'achever la réaction. Le précipité total obtenu après refroidissement et dilution du liquide est lavé au bisulfite de soude, puis séché; il pèse de 36 à 37 gr. Pour le purifier, je le dissous dans l'alcool chaud, et je fais bouillir 1 heure la solution avec du noir

(1) MICHAEL et NORTON, *D. ch. G.*, t. 11, p. 109.

animal. La dissolution filtrée chaude abandonne 30 gr. d'un corps formé de fines aiguilles jaunes, fusibles à 109-110°, présentant la composition du *nitrobenzène diiodé* $C^6H^3(AzO^2)(I^2)$ 1.3.6 (théorie pour $C^6H^3O^2AzI^2$: I, 67.73 ; trouvé : I, 66.75 et 67.25). Ce dérivé est peu soluble dans l'eau, il est plus soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène.

IV. ANILINE DIODÉE $C^6H^3(AzH^2)(I^2)$ 1.3.6. — Pour transformer le nitrobenzène diiodé 1.3.6 en aniline diiodée, j'emploie le protochlorure d'étain en solution chlorhydrique, on mélange à froid 15 gr. de nitrobenzène avec 50 cc. d'acide chlorhydrique, on ajoute peu à peu 27^{gr},5 de protochlorure d'étain et on porte le tout vers 50° pendant 2 heures. Après la fin de la réaction, la base est mise en liberté en additionnant lentement le mélange de lessive de soude étendue. On jette le précipité sur un filtre, on le lave, on le sèche entre deux feuilles de papier à filtrer ; on dissout l'aniline dans l'alcool et on filtre la solution. La liqueur concentrée par distillation est portée à l'ébullition avec du noir animal, et filtrée de nouveau ; elle abandonne par refroidissement des aiguilles incolores, à odeur de naphthaline, fusibles à 88-89°, possédant la composition d'une *aniline diiodée* $C^6H^3(AzH^2)(I^2)$ (théorie pour $C^6H^3AzI^2$: I, 73.62 ; trouvé : I, 73.66 et 73.46). C'est l'isomère 1.3.6. Cette base distille avec la vapeur d'eau ; elle est soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'éther, l'acide acétique, le benzène. Ses solutions s'altèrent à la lumière.

V. PHÉNOL DIODÉ $OH-C^6H^3-I^2$ 1.3.6. — Pour l'obtenir, je dissous 5 gr. de l'aniline diiodée 1.3.6 dans un mélange tiède de 25 cc. d'acide acétique et 35 cc. d'acide sulfurique ; en refroidissant la solution à 0° et en agitant à l'aide d'une turbine une partie du sulfate de la base se dépose sous forme d'un précipité très divisé. J'y ajoute 1 gr. de nitrite de soude pulvérisé, par portions de 0^{gr},10. Après 1 heure d'agitation, le mélange est versé lentement sur 100 gr. de glace pilée, puis la température est portée peu à peu vers 60°. Je dilue le liquide et je le traite par un courant de vapeur d'eau. Ce phénol diiodé distille en aiguilles incolores ; le rendement est de 3 gr. environ. Pour le purifier, je le dissous à chaud dans l'éther de pétrole ; la solution fournit des prismes aplatis, fusibles à 99°, présentant la composition d'un *phénol diiodé* $OH-C^6H^3-I^2$ (théorie pour $C^6H^4OI^2$: I, 73.41 ; trouvé : I, 73.30 et 73.25). C'est l'isomère 1.3.6. Ce diiodophénol est un peu soluble dans l'eau, l'éther ; il est très soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique, le benzène, l'éther de pétrole.

Afin de caractériser ce phénol diiodé, j'ai préparé son *éther*

acétique $C^2H^3O^2C^6H^3-I^2$ 1.3.6 en maintenant 2 heures à l'ébullition le diiodophénol avec un excès d'anhydride acétique; après refroidissement, j'ai versé la solution dans l'eau. Le précipité obtenu a été dissous dans l'alcool méthylique; par évaporation lente, l'éther acétique a cristallisé en prismes allongés incolores, fusibles à 70° , présentant la composition $C^2H^3O^2C^6H^2-I^2$ (théorie pour $C^2H^3O^2I^2$: I, 65.46; trouvé: I, 65.28). Ce corps est très soluble dans l'alcool méthylique, l'acide acétique, le benzène et l'éther de pétrole.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Jungfleisch.)

**N° 165. — Sur quelques composés organiques d'addition;
par M. LEMOULT.**

On sait que les produits de substitution du chlorobenzène par des groupements acides, SO^3H , AzO^2 , etc., réagissent très facilement sur l'ammoniaque et les amines non tertiaires pour donner des amines aromatiques avec élimination d'une molécule HCl .

Je me proposais de réaliser une réaction du même genre entre ces mêmes dérivés du chlorobenzène et les diphenylméthane-p.-amidés disubstitués comme le tétraméthyl-p.-diamidodiphenylméthane par exemple, ce qui aurait donné par élimination d' HCl entre l'atome de Cl et un atome d' H du groupe CH^2 , un dérivé leuco polynitré du triphenylméthane d'où on aurait pu dériver des colorants nouveaux verts, bleus ou violets. La réaction ne marche pas directement dans le sens désiré, mais elle m'a conduit à l'obtention et à l'étude de quelques composés d'addition bien cristallisés.

1° *Chlorobinitrobenzène 1.2.4 et tétraméthyldiamidodiphenylméthane.* — 20 gr. de chlorobinitrobenzène dissous dans 200 cc. alcool à 95° reçoivent une solution de 25 gr. de dérivé méthanique dans 200 cc. alcool, le mélange prend de suite une coloration rouge brun très intense; on chauffe 2 heures au réfrigérant à reflux et on laisse refroidir, à la température ordinaire il se fait un produit goudronneux qu'on fait cristalliser par l'artifice suivant: la solution portée à l'ébullition est refroidie avec précaution jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler; à ce moment une agitation violente détermine l'apparition de quelques cristaux et le tout se prend en une bouillie cristalline; on laisse refroidir lentement et on sépare par essorage la portion liquide; la partie solide est séchée entre des feuilles de papier-filtre, puis dans le vide sur l'acide sulfurique. On a ainsi un corps brun-rougeâtre constitué

par de fines aiguilles brillantes fondant à 72°, sans décomposition et cristallisant à nouveau par refroidissement; ce corps résulte de l'addition pure et simple des deux matières premières employées et a pour formule :



Il est en effet dédoublé par l'eau bouillante acidulée en chlorobinitrobenzène insoluble et en sel du diphénylméthane soluble : de même l'aniline le dédouble en (2.4)-dinitrodiphénylamine et en dérivé méthanique : ces deux réactions se prêtent à des déterminations quantitatives :

1^{er}, 4438 de produit mis en solution alcoolique, sont traités par 5 gr. d'aniline pendant 2 heures à l'ébullition; par refroidissement il se dépose des cristaux rouges de dinitro-(2.4)-diphénylamine; la solution alcoolique portée de nouveau à l'ébullition est versée dans l'eau, puis traitée par de l'acide nitrique étendu; le ppté formé est recueilli, séché, puis pesé : on trouve 0^{gr},815 de 2.4-dinitrodiphénylamine, F. 157° (théorie, 0^{gr},819). La solution nitrique aqueuse est divisée en deux portions égales en vue de la détermination de l'HCl et du dérivé méthanique qu'elle contient; la première portion, traitée par AzO^3Ag , donne un poids de AgCl d'où on peut déduire la teneur en Cl du produit initial; on trouve ainsi : Cl 0/0, 7.70 (théorie, 7.77).

La seconde portion, alcalinisée par de l'ammoniaque, donne un précipité cristallin de tétraméthyldiamidodiphénylméthane (F. 89°) pesant 0^{gr},3998, ce qui fait pour l'ensemble 0^{gr},7995 au lieu de 0^{gr},8033 qu'on aurait dû théoriquement obtenir.

Au lieu de ce procédé de dosage qui donne à la fois la teneur en dérivé polynitré, la teneur en Cl et la teneur en dérivé méthanique, mais qui est un peu long, on peut se contenter de recueillir le dérivé méthanique $\text{CH}^2=[\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2]^2$ après avoir détruit la combinaison par ébullition avec un acide étendu et précipiter après refroidissement ce dérivé par de l'ammoniaque.

Ce composé d'addition est facilement dissocié par l'acide acétique :

1^{er}, 9562 de substance dissous dans 20^{gr},65 de ce solvant, en vue d'une détermination cryoscopique, ont produit un abaissement du point de congélation de 1°,46, ce qui conduirait à un poids moléculaire de 253; ce chiffre est notablement inférieur au chiffre théorique 465,5, mais il n'est pas très éloigné de la moitié de cette valeur qu'il atteindrait, si la dissociation était complète; il faut tenir compte d'ailleurs, pour expliquer cette différence, de

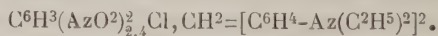
la formation probable d'acétate de tétraméthyldiamidodiphénylméthane.

Le poids moléculaire trouvé en employant le benzène est toujours inférieur également au chiffre théorique et atteint très sensiblement la moitié de ce chiffre quand la dilution est considérable (1 gr. de substance dans 50 gr. de solvant).

Le corps étudié se comporte donc bien comme s'il résultait de la juxtaposition pure et simple des corps constituants; il est tout à fait analogue au corps que Romburgh a signalé et décrit comme formé de metabinitrobenzol et de tétraméthyldiamidodiphénylméthane (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 7, p. 237).

J'ai essayé d'enlever après coup, 1 molécule d'HCl soit en chauffant ce composé avec une amine tertiaire, destinée à fixer cet HCl sans pouvoir réagir sur les constituants de la molécule complexe, soit en chauffant avec SO^4H^2 ou AzO^3H concentré; je n'ai pu y parvenir. Dans le cas de l'acide nitrique, il arrive que la solution limpide obtenue dès les premiers instants se trouble et laisse dégager HCl, puis donne un abondant dépôt jaune d'un corps cristallisable dans l'alcool ou l'acétone et fondant à 217° avec décomposition, mais l'HCl provient de la décomposition partielle du chlorbinitrobenzol et ce composé cristallin jaune n'est autre que l'hexanitrodiméthyldiamidodiphénylméthane déjà obtenu par Romburgh dans l'action directe de l'ac. nitrique sur le tétraméthyldiamidodiphénylméthane. Là encore (*loc. cit.*, p. 228), il y a eu scission et action séparée de l'acide sur chaque constituant de la molécule.

2° *Chlorobinitrobenzène 1.2.4 et dérivé tétraéthylé.* — Ces réactifs donnent également un composé d'addition très bien cristallisé, brun rouge, formé d'aiguilles brillantes fondant à $42^\circ,5$ et dû à la juxtaposition des 2 molécules :



Corps tout à fait analogue au précédent et dédoublable comme lui quantitativement par les mêmes réactifs. $0^{\text{sr}},5$ de composé d'addition ont donné $0^{\text{sr}},322$ de tétréthyldiamidodiphénylméthane (Théorie, $0^{\text{sr}},3238$).

3° *Chlorotrinitrobenzène 1.2.4.6 (chlorure de picryle) et tétraméthyldiamidodiphénylméthane.* — Obtenu exactement dans les mêmes conditions que le n° 1, il se présente sous forme de petites paillettes cristallines noir foncé qui verdissent peu à peu par suite sans doute de l'oxydation de la portion méthanique de la molé-

eule. Il fond à 71° et résulte de la juxtaposition pure et simple des 2 molécules constituantes.



comme le démontre l'expérience suivante :

0 ^{gr} , 6523 ont donné :	Théorie.
0 ^{gr} , 3937 de trinitro (2.4.6) diphenylamine (F. 174°) .	0 ^{gr} , 3953
0 ^{gr} , 1880 d'AgCl soit 7.12 0/0 de Cl	7.078 0/0
0 ^{gr} , 3282 de dérivé méthanique (F. 89°)	0 ^{gr} , 3303

Ce composé est, comme les précédents, détruit par l'acide nitrique, mais sans qu'il se forme le dérivé leuco trinitré espéré.

Afin de généraliser ces résultats, j'ai remplacé les dérivés chlorés polynitrés par les dérivés hydroxylés correspondants : dinitrophénol 1.2.4 et acide picrique et par un dérivé amidé, la picramide (trinitraniline 1.2.4.6).

4° Dinitrophénate de tétraméthyldiamidodiphénylméthane



sous forme de gros cristaux noirs brunâtres fondant à 72° dont l'analyse a été faite en traitant un poids déterminé de substance par une solution alcaline aqueuse qui donne le dérivé méthanique sous forme insoluble à raison de 56 0/0 du poids initial (théorie, 58).

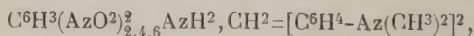
5° *Picrate de tétraméthyldiamidodiphénylméthane.* — Corps cristallisé en très belles paillettes jaune paille fondant à 185°, solubles dans l'alcool, insolubles dans le benzène, décomposables par les alcalis quantitativement en ses constituants : ce corps peut être facilement obtenu en mélangeant à chaud des solutions benzéniques d'acide picrique et de dérivé méthanique et en continuant à chauffer pendant 1 heure environ; le dépôt cristallin commence de suite à se former et augmente graduellement; il suffit de le séparer par essorage et de le sécher. Dosage d'azote (par procédé Kjeldahl), 14.7 0/0 (théorie pour $\text{C}^6\text{H}_2(\text{AzO}_2)_3\text{OH}, \text{CH}_2=[\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}_3)^2]^2$, 14.49).

6° *Picrate de tétréthyldiamidodiphénylméthane.* — Tout à fait analogue au précédent, se forme comme lui, soit dans l'alcool, soit dans le benzène; corps jaune clair cristallisé en petites paillettes fondant à 190° et facilement dédoublable par les alcalis.

Ces divers composés mis en solution dans l'acide sulfurique pur ont été chauffés à 100° d'abord, puis à 140°, puis à 180° ensuite, chaque fois pendant 3 heures, et je n'ai pas constaté après ces

diverses opérations la présence des dérivés leucos qui auraient pu se former par perte d'eau entre le dérivé hydroxylé et le groupe CH^2 du composé méthanique.

7° Avec la picramide $\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)_{2.4.6}\text{AzH}^2$, j'ai obtenu en opérant en solution alcoolique un seul produit d'addition, avec le tétraméthyldiamidodiphénylméthane; lorsqu'on mélange les solutions alcooliques des deux réactifs, il se produit une coloration noire brunâtre intense, mais même après quelques heures d'ébullition, il ne se dépose à froid que des aiguilles jaunes de picramide; ce n'est qu'après une journée d'ébullition qu'on voit se déposer à côté de ce corps, quelques paillettes cristallines noires dont la quantité augmente ensuite rapidement, jusqu'à disparition des cristaux de picramide. Le corps ainsi obtenu formé de petites paillettes noir foncé très brillantes, fondant à 106° , a pour formule :



car $0^{\text{sr}},5$ de substance dédoublé par l'eau chlorhydrique bouillante ont donné : $0^{\text{sr}},2351$ de picramide (théorie, $0^{\text{sr}},2364$) et $0^{\text{sr}},2627$ de dérivé méthanique (théorie, $0^{\text{sr}},2635$).

Ce composé, chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, ne donne ni AzH^3 , ni dérivé leuco.

En résumé, on voit que les dérivés benzéniques polynitrés ayant un atome de Cl, ou un groupement OH, ou un groupement AzH^2 s'unissent avec la plus grande facilité avec les dérivés p.-diamidés substitués du diphénylméthane pour donner des composés d'addition bien cristallisés, résultant de la juxtaposition des deux molécules employées, et facilement dédoublables en leurs constituants.

(Laboratoire de chimie générale de la Faculté des sciences de Lille.)

N° 166. — Sur quelques dérivés de la β -naphtylamine (suite); par M. A. REYCHLER.

Pour remplir la promesse par laquelle nous terminions une communication précédente (1), nous allons donner quelques détails concernant la préparation et les propriétés de la méthyléthyl- β -naphtylamine.

Lorsqu'on enferme dans un tube scellé un mélange équimoléculaire d'éthyl- β -naphtylamine et d'iodure de méthyle, additionné d'une petite quantité d'alcool méthylique, on remarque que la

(1) Bull. Soc. chim. (3), t. 27, p. 888.

réaction ne tarde pas à commencer spontanément et à provoquer un échauffement bien marqué. En portant le tout à la température de 100° pendant une quinzaine de minutes, on peut être certain d'avoir poussé la transformation suffisamment loin.

Le contenu du tube reste longtemps fluide à la température ordinaire. Déversé dans de l'eau et décomposé par l'addition d'un excès de soude caustique, il fournit un mélange de produits insolubles, produits dont on facilite le traitement ultérieur en les recevant dans une couche surnageante de benzène. — Avant toutefois de procéder à la séparation des deux couches ainsi réalisées, il est indispensable de porter tout le système à une température de 80°.

La couche aqueuse, soutirée par siphonnage, renferme alors non seulement de l'iodure alcalin et de la soude, mais une notable quantité d'un iodure d'ammonium quaternaire, lequel se sépare à froid sous la forme d'un dépôt huileux et finit même par cristalliser.

J'ouvre ici une parenthèse pour indiquer brièvement les propriétés de ce produit secondaire :

L'iodure de diméthyléthyl-β-naphtylammonium est peu soluble dans l'eau froide, et fond sous l'eau bouillante avant de s'y dissoudre. Il est très peu soluble dans le benzène et dans l'éther acétique, et ne fond pas sous ces dissolvants pris à leur point d'ébullition. Il se dissout aisément dans l'alcool chaud et cristallise par refroidissement en assez gros prismes, fusibles à 152° avec effervescence. La teneur en iode fut trouvée de 38.6 0/0 ; la théorie voudrait 38.8.

Quant à *la couche benzénique* obtenue ci-dessus, elle doit tout d'abord être purifiée par plusieurs lavages à l'eau chaude, afin d'extraire toute trace d'iodure, et peut finalement être isolée à l'aide d'un entonnoir à robinet. Elle renferme de la méthyléthyl-naphtylamine et de l'éthyl-β-naphtylamine non transformée. Le meilleur moyen de séparer ces deux substances consiste à sécher et à concentrer la solution benzénique, et à chauffer le résidu avec un excès d'anhydride acétique. Au bout d'une heure de chauffe (vers 90 ou 100°) on verse le tout dans de l'acide chlorhydrique étendu, de manière à obtenir par un contact suffisamment prolongé : 1° *une solution benzénique d'éthyl-naphtylamine acétylée* et 2° *une solution aqueuse acide de méthyléthyl-naphtylamine*.

L'acétyléthyl-β-naphtylamine $\text{Az}(\text{C}^{10}\text{H}^7)(\text{C}^2\text{H}^3)(\text{COCH}^3)$ se re-
prend facilement de la solution benzénique dont il vient d'être
question. Elle constitue une substance très soluble dans l'alcool,

l'éther le benzène, etc. La solution alcoolique donne par l'addition d'eau une précipitation de gouttes huileuses ; mais, au bout d'un temps suffisamment long, tout le système finit par se trouver rempli de fines lamelles cristallines, parfaitement incolores (naïves entre nicols croisés) et fusibles à 48-49° (1).

Le chlorhydrate de méthyléthyl-β-naphtylamine



L'évaporation de la solution aqueuse, préalablement purifiée sur du noir animal, laisse une croûte cristalline faiblement rosée dont la recristallisation dans un mélange d'éther acétique (6 p.) et d'alcool (1 p.) fournit des lames allongées assez épaisses présentant une extrémité pointue. Les premiers cristaux sont les plus purs et parfaitement incolores. Desséchés dans un exsiccateur à vide, ils fondent à 152-153°.

Pour donner une idée des rendements, je dirai que : parti de 40^{gr},3 d'éthylnaphtylamine et 33^{gr},5 d'iodure de méthyle, j'ai obtenu 9^{gr},6 d'iodure de diméthyléthyl-β-naphtylammonium, environ 6^{gr},5 d'acétyléthylnaphtylamine et 27^{gr},6 de chlorhydrate de méthyléthylnaphtylamine (dont 18^{gr},85 de cristaux de première qualité et 6^{gr},25 de deuxième qualité, le reste constituant des cristaux assez jaunâtres).

La teneur en chlore de la substance pure fut trouvée de 15.91 0/0 ; la théorie voudrait 16.

La méthyléthyl-β-naphtylamine $\text{Az}(\text{C}^{10}\text{H}^7)(\text{C}^2\text{H}^5)(\text{CH}^3)$ est une base liquide, que l'on retire du chlorhydrate par les procédés ordinaires. Fraîchement préparée elle n'est que très légèrement jaunâtre et à peine fluorescente. Chauffée à 170° (question d'écarte toute trace de l'éther employé à l'extraction) elle prend une teinte un peu brune et manifeste une fluorescence violacée assez intense.

Le camphresulfonate de méthyléthyl-β-naphtylamine



A de la base préalablement dissoute dans de l'éther acétique on ajoute une quantité équimoléculaire d'acide. Ce dernier se dissout à mesure que la neutralisation progresse, et l'ensemble ne tarde pas à former un tout parfaitement homogène. — Quelques gouttes

(1) A titre de contrôle, j'ai préparé une certaine quantité du dérivé acétylé en partant d'anhydride acétique et d'éthyl-β-naphtylamine pure.

La solution donnent, par une évaporation rapide sur un verre de montre, un résidu épais qui cristallise après un temps plus ou moins long. — Mais pour faire cristalliser la grande masse de la solution, le mieux est de la laisser s'évaporer spontanément dans un cristalliseur ouvert, et d'essayer de temps en temps si la cristallisation ne se laisse pas amorcer par l'addition d'une toute petite quantité du solide obtenu sur verre de montre. A un moment donné l'opération réussit et provoque une cristallisation très abondante. On recueille alors la substance, on la lave à l'éther acétique froid (ou même à l'éther ordinaire) et on la sèche rapidement à l'air libre. — Quant aux liqueurs mères et de lavage, elles donnent par la répétition du traitement décrit un deuxième, un troisième et même un quatrième rendement.

Toutes les fractions obtenues se présentent sous la forme de lames allongées, assez épaisses, et ont des points de fusion très voisins : les premiers et deuxième cristaux fondent généralement vers 62 à 63°, les quatrième vers 59-60°. Mais quelle que soit la pureté et la constance de ce caractère, il n'est pourtant qu'illusoire et ne revient qu'au camphresulfonate plus ou moins imprégné d'éther acétique et probablement aussi d'humidité prise à l'atmosphère. Il suffit, en effet, de conserver la substance pendant une douzaine d'heures dans un exsiccateur à vide pour provoquer une perte de poids considérable (allant par exemple à 8 0/0) et rendre le point de fusion plus élevé mais tout à fait vague, le commencement et la fin de la liquéfaction se trouvant séparés par un intervalle de 10 à 15 degrés. Par une dessiccation prudente, à une température graduellement ascendante (de 50 à 80°), on peut alors enlever un dernier reste d'éther ou d'humidité et obtenir une substance pure, fusible à 96°. Cette dernière température est donc à considérer comme le point de fusion vrai (1).

Pour compléter mes renseignements, j'ajouterai que le sel étudié se montre très soluble dans l'eau, mais hydrolysable par une proportion d'eau trop grande; qu'il est très soluble dans l'alcool, moins dans l'éther acétique et moins encore dans l'éther ordinaire.

Quant au rendement des opérations décrites il est très satisfaisant. Par 10 gr. de base et 12^{gr},5 d'acide j'ai obtenu, moyen-

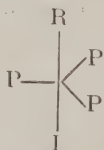
(1) Si la perte de poids correspondait uniquement au départ d'éther acétique et atteignait régulièrement une valeur de 9,5 0/0, il y aurait lieu de croire que le sel étudié prend une demi-molécule d'éther acétique de cristallisation. Mais, d'après mes constatations, la perte de poids est assez variable : de 8 à 9,5 0/0.

nant un double fractionnement (1), 8^{gr},2 de premiers cristaux fusibles à 95-96° et 4^{gr},6 de deuxièmes cristaux fusibles vers 92-94°. Les troisièmes et quatrièmes cristaux pesaient respectivement 3^{gr},9 et 3^{gr},3 et renfermaient encore une trace d'humidité

N° 167. — Sur la stéréochimie de l'azote;
par M. A. REYCHLER.

Avec tous les auteurs qui se sont occupés de la question nous admettons que, sauf dans certains cas spéciaux étudiés par Werner et Hantzsch (2), V. Meyer (3) et quelques autres chimistes, les atomicités de l'azote trivalent sont dirigées dans un même plan. Nous ne disons pas que les écartements angulaires des trois directions d'affinité soient nécessairement égaux entre eux (donc de 120°), mais croyons au contraire que ces écartements, ainsi que les distances qui séparent l'azote des atomes ou radicaux saturants, sont déterminés en une certaine mesure par la nature de ces atomes ou radicaux. Nous comprenons, d'après ces principes, que les amines du type AzRR'R'' puissent ne présenter aucun cas d'isomérisie stérique.

Quant à l'azote pentavalent, sa genèse n'est probablement pas conforme aux idées de Behrend (4), mais plutôt à celles de Bischoff (5). — D'après le premier de ces auteurs, l'union d'un iodure RI avec une base AzP³ (les P désignant des radicaux identiques ou différents, primitivement unis à l'azote) donnerait naissance à la structure



dans laquelle l'atome d'azote est censé se trouver au confluent des atomicités. Les trois P se trouvent dans un même plan, tandis que les atomicités dirigées vers R et vers I sont disposées de part

(1) Je me suis abstenu de trop multiplier les recristallisations parce que chaque fractionnement laisse une certaine quantité de résidu brun, peu cristallisable. Le dissolvant employé est toujours l'éther acétique.

(2) *D. ch. G.*, t. 23, p. 11, et publications ultérieures.

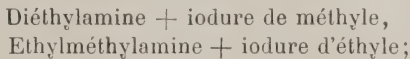
(3) *Ibid.*, t. 23, p. 567.

(4) *Ibid.*, t. 23, p. 454.

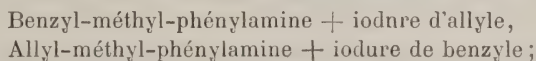
(5) *Ibid.*, t. 23, p. 1967.

t d'autre du plan des P (il n'est pas dit que ces atomicités doivent être perpendiculaires à ce plan, ni que les distances AzP, AzR et zI soient égales entre elles).

D'après cette théorie le résidu halogénique I et le radical R se trouveraient toujours en opposition, et cette circonstance contri-
-uerait pour une part énorme à caractériser le produit additionnel.
- On ne comprendrait pas que les deux réactions :

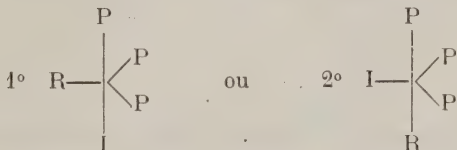


aboutissent au même iodure d'ammonium quaternaire. On ne
comprendrait pas davantage que les synthèses de Wedekind (1):



aboutissent également donner un seul et même composé.

Nous abandonnons donc cette première hypothèse et pensons
que la réaction $\text{AzP}^3 + \text{RI} = \text{AzP}^3\text{RI}$ se fait d'après le mécanisme
suivant. La molécule RI attaque l'une des faces du système plani-
forme AzP^3 , attire l'azote et le force à démasquer deux nouvelles
fonctions capables de fixer le radical R et le résidu I. La structure
du système devient dès lors :



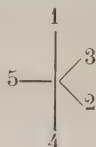
où P désignant, comme tout à l'heure, des radicaux identiques ou
différents (éventuellement aussi de l'hydrogène).

La deuxième de ces structures est conforme aux idées de
Bischoff (2). — Mais nous n'admettons pas, avec cet auteur, que
les angles IAzP et IAzR soient toujours égaux entre eux et de
120°. Nous croyons plutôt que ces angles, ainsi que les distances
zI, AzP et AzR dépendent grandement des influences attractives
qui règnent entre les éléments ou radicaux portés par l'azote
central. — Et cette considération nous offre le très grand avantage

(1) E. WEDEKIND, *D. ch. G.*, t. 32, p. 517.

(2) BISCHOFF, *D. ch. G.*, t. 23, p. 1972.

d'unifier la théorie. Il suffit, en effet, que dans la structure marquée 1° les directions AzI et AzP (il s'agit bien entendu du P supérieur) ne soient pas exactement dans le prolongement l'une de l'autre, pour que cette structure nous apparaisse comme semblable à la deuxième, et que la configuration



dans laquelle le résidu halogénique occupe la position 5, devienne la représentation générale d'un sel d'ammonium plus ou moins substitué.

Dans cette manière de voir les difficultés signalées plus haut ne se reproduisent plus, et nous trouvons notamment une explication très satisfaisante des synthèses de Wedekind. Les réactions :



(R''' et R'' désignant de l'allyle et du benzyle) peuvent donner les structures :



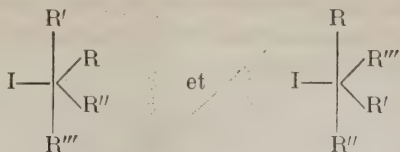
transformables l'une dans l'autre par une rotation de 180° au'our de l'axe AzI; ou encore :



structures identiques entre elles, et *énantiomorphes* des précédentes (1).

(1) La synthèse $\text{AzRR'R''} + \text{R'''I}$ donne l'une ou l'autre des configurations énantiomorphes du groupement AzRR'R''R'''I , suivant que l'iodure R'''I attaque l'une ou l'autre face de l'azote trivalent.

Mais il n'est pas nécessaire que les radicaux R''' et R'' se mettent en opposition; car les mêmes réactions peuvent former :



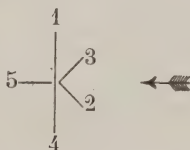
convertissables l'une dans l'autre par une rotation de 90° autour de l'axe AzI ; ou :



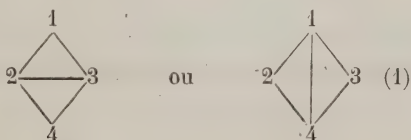
identiques entre elles, et antipodes optiques des configurations précédentes.

Le radical R''' pourrait tout aussi bien se mettre en opposition avec R ; mais je laisse au lecteur le soin de détailler les formules résultantes.

Pour étudier dans cet ordre d'idées quelque sel d'ammonium plus ou moins substitué, et découvrir toutes les structures possibles, on peut s'aider des considérations suivantes. Si dans la figure :



ous reions les chiffres 1-5-2, 1-3-2, etc. par des plans triangulaires, nous trouvons une forme bipyramidée à six faces. Et si nous regardons cette forme, dans le sens de la flèche, nous observons deux triangles accolés par un côté :



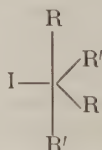
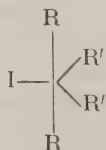
(1) Les distances $Az-1$, $Az-2$, etc. du schéma de structure sont des longueurs variables.

triangles qui ne doivent être ni égaux, ni équilatéraux (rappelons-nous nos prémisses !). Sur cette figure on peut chercher toutes les dispositions possibles des atomes ou radicaux saturants, et de ces dispositions on déduit aisément les structures stéréochimiques et, dans certains cas, les isoméries optiques (1).

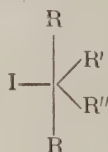
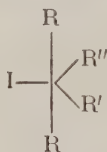
Pour le type AzR^4I , R étant soit de l'hydrogène, soit un radical alcoolique, on ne trouve évidemment qu'une seule configuration, optiquement inactive. — Il est à remarquer que, pour ce cas, les prévisions de Bischoff se trouvent très probablement réalisées : les angles $IAzR$ sont égaux, les distances AzR sont égales, et les triangles 1-2-3 et 2-3-4 se trouvent dans un même plan (formant un carré 1-2-3-4).

Pour le type $AzR^3R'I$, R ou R' pouvant éventuellement désigner de l'hydrogène, on ne trouve également qu'une seule configuration inactive.

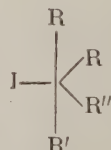
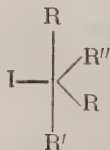
Pour le type $AzR^2R''I$ (je ne répéterai plus ma remarque concernant la signification des R , R' , etc.) : deux configurations inactives :



Pour le type $AzR^2R'R''I$, les configurations :



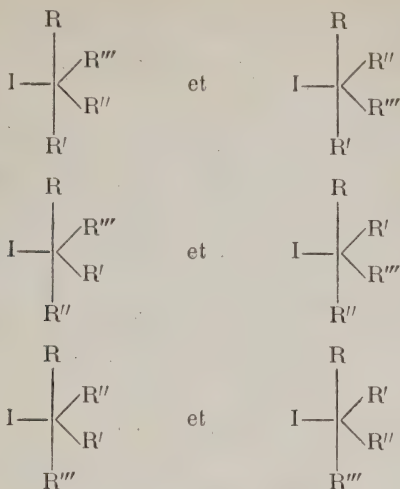
et



dont les deux premières sont identiques entre elles et inactives, tandis que les deux dernières font prévoir de l'activité optique et constituent un couple énantiomorphe.

(1) Pour juger de la symétrie ou de l'asymétrie d'une structure, et prévoir ou non de l'isomérisie optique, je me base sur des considérations que j'ai développées dans mes *Théories physicochimiques* (Bruxelles, H. Lamartin, 1901).

Pour le type $AzRR'R''R'''I$: six modifications actives, formant trois couples énantiomorphes :



N° 168. — La stéréochimie de l'azote et le pouvoir rotatoire du d.-camphresulfonate de la méthyléthyl- β -naphtylamine, par M. A. REYCHLER.

La stéréochimie de l'azote ne repose pas encore sur des faits extrêmement nombreux.

En ce qui concerne le type $AzR^2R'R''I$, on a recherché plus d'une fois si les réactions $AzR^2R' + R''I$ et $AzR^2R'' + R'I$ sont capables de fournir des produits différents (1) ; et l'on peut dire en somme que la réponse a été négative. — C. de Brereton Evans rapporte cependant que la combinaison de l'iodure de propyle avec l'éthylpipéridine et celle de l'iodure d'éthyle avec la propylpipéridine donnant toutes les deux un mélange de cristaux *énantiomorphes* (fusibles à 276°) ; et c'est là un fait intéressant, dont l'étude mériterait d'être reprise.

Quant au type $AzRR'R''R'''I$, la possibilité de véritables isoméries de structure a été démontrée d'une manière indiscutable. Le Bel (2) a su distinguer deux chlorures d'isobutyléthylméthyl-

(1) SCHRYVER et COLLIE, *Chem. News*, t. 63, p. 174. — C. de BRERETON-EVANS, *Journ. chem. Soc.*, t. 71, p. 522. — MENSCHUTKIN, *D. ch. G.*, t. 28, p. 1398. — E. WEDEKIND, *D. ch. G.*, t. 32, p. 526 ; t. 35, p. 178.

(2) LE BEL, *Comptes rendus*, t. 112, p. 724 ; t. 129, p. 548 ; *D. ch. G.*, t. 33, p. 1003.

propylammonium; et Wedekind (1) a préparé deux iodures de méthylallylphénylbenzylammonium, la variété α en introduisant en dernier lieu le radical allyle ou le benzyle, et la variété β en terminant la synthèse par l'introduction du radical méthyle. Pour aucune substance on n'a trouvé les *trois* isomères théoriquement possibles.

Mais la confirmation la plus persuasive des spéculations théoriques résulte de ce fait, que certaines substances du type $AzRR'R''R'''I$ ont pu être dédoublées en modifications optiquement actives. Le Bel a isolé, par l'intervention du *Penicillium glaucum*, la modification gauche du chlorure d' α -isobutyléthylméthylpropylammonium, ainsi que la modification droite de l'isomère β de ce sel. D'autre part Pope et Peachy (2) ont séparé les deux modifications actives du d.-camphresulfonate de l' α -méthylallylphénylbenzylammonium de Wedekind, par cristallisation fractionnée dans un mélange d'éther acétique et d'acétone.

Toutes les substances dont il vient d'être question sont des sels d'ammonium *tétra*-substitué. Mais il est à remarquer que, théoriquement du moins, l'asymétrie de l'azote existe tout aussi bien dans les sels d'ammonium *tri*-substitué, de sorte qu'il ne paraît pas impossible de dédoubler en isomères optiques quelque substance du type $AzRR'R''HI$.

Les recherches entreprises dans cette direction se réduisent à bien peu de chose. Wedekind annonce, il est vrai, que le picrate de méthyl-allylaniline forme des cristaux hémédriques, mais cet auteur ne dit rien au sujet du pouvoir rotatoire (3).

De mon côté j'ai voulu voir si le d.-camphresulfonate d'hydrogène-méthyléthyl- β -naphtylammonium n'est pas susceptible de dédoublement. En principe il devrait y avoir de la différence entre les propriétés physiques du dextro-sel de la base droite et du dextro-sel de la base gauche. Et même, étant donné que la préparation des sels consiste à faire agir la méthyléthylnaphtylamine sur l'acide d.-camphresulfonique au sein de quelque dissolvant (l'éther acétique), il était à prévoir que la plus insoluble des deux combinaisons possibles se produirait en quantité très prédominante.

Malheureusement rien de tout cela ne s'est réalisé, et le pouvoir

(1) WEDEKIND, *D. ch. G.*, t. 32, p. 517 et 3561.

(2) POPE et PEACHY, *Journ. chem. Soc.*, t. 75, p. 192 et 1127; t. 79, p. 828; *Comptes rendus*, t. 129, p. 767.

(3) WEDEKIND, *D. ch. G.*, t. 32, p. 1409.

rotatoire du d.-camphresulfonate en question n'est pas influencé par la présence de l'azote asymétrique. L'inactivité de cet azote résulte des constatations que voici : 1° après deux fractionnements successifs (1) la première fraction manifeste le même pouvoir rotatoire que la troisième ; et 2° au point de vue du pouvoir rotatoire le d.-camphresulfonate de méthyléthyl-naphtylamine occupe une place intermédiaire entre les d.-camphresulfonates de diméthyl-naphtylamine et de diéthyl-naphtylamine.

J'avoue que les faits ne sont pas conformes à mon attente. Et s'il était permis de baser une conclusion sur un résultat négatif isolé, je me demanderais s'il ne conviendrait pas d'admettre une différence entre la constitution des sels $AzRR'R''$.HI et celle des véritables sels d'ammonium quaternaire (2).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I. — Solutions faites dans un mélange d'environ 9 parties d'éther acétique et 1 partie d'alcool absolu (3).

Température des déterminations (d et α) : 20° .

Concentration des solutions : $p = 7$ à 8 0/0.

d.-Camphresulfonate de diméthyl- β -naphtylamine.....	$[\alpha]_D = +35^\circ$
— de méthyléthyl- β -naphtylamine :	
première fraction.....	+ 32
troisième fraction.....	+ 32,1
— de diéthyl- β -naphtylamine.....	+ 27

Ce dernier sel (incristallisable ?) a été préparé en solution dans l'éther acétique par l'union de l'acide avec un léger excès de base. La valeur de p a été calculée d'après la teneur en acide.

II. — Solutions alcooliques.

Température de 20° , $p =$ environ 7 0/0.

d.-Camphresulfonate de diméthyl- β -naphtylamine.....	$[\alpha]_D = +30^\circ$
— de méthyléthyl- β -naphtylamine :	
(première + deuxième fract.)..	+ 28
— de diéthyl- β -naphtylamine.....	+ 26,5

(1) Je n'ai fractionné que deux fois, parce que chaque série de recristallisations laisse du résidu brun peu cristallisable.

(2) Comparer les théories émises par Wedekind au Congrès des naturalistes allemands (en 1899), et résumées par le *Chemisches Centralblatt* (1900, t. 2, p. 555).

(3) L'éther acétique pur dissout trop peu le sel de la base diméthylée.

Remarque générale. — Tous les camphresulfonates examinés ont été préparés à l'aide d'un même échantillon d'acide *d.-camphresulfonique*, dont voici quelques déterminations de pouvoir rotatoire :

Température 20°, $p = 4$ à 4.6 0/0.

En solution dans le mélange d'éther acétique et d'alcool.	$[\alpha]_D = + 44^\circ$
En solution alcoolique.....	+ 43,5
En solution aqueuse.....	+ 21,5

L'acide valait, acidimétriquement 97,5 0/0 de substance pure et sèche. On a tenu compte de cette composition.

N° 169. — Action des chlorures tétrazoïques sur l'oxalacétate d'éthyle; par M. J. RABISCHONG.

On sait depuis longtemps que les éthers contenant un groupe CH^2 compris entre deux radicaux électronégatifs, fonctionnent comme de véritables acides, dans lesquels les atomes H sont remplaçables par des radicaux acides ou des radicaux alcooliques.

C'est en partant de ces idées qu'un certain nombre d'auteurs ont fait réagir les chlorures diazoïques sur ces éthers, pensant ainsi obtenir des azoïques mixtes.

Tels sont les corps obtenus par Richard Meyer (1) résultant de l'action des chlorures diazoïques sur les éthers maloniques; tels sont encore les corps obtenus par Claisen et Beyer (2), et enfin ceux obtenus par MM. Haller (3), Krukeberg (4), Haller et Brancovici (5), Uhlmann (6), Marquart (7).

Les corps obtenus ont été regardés tour à tour par les auteurs tantôt comme des azoïques mixtes, tantôt comme des hydrazones, mais sans que des preuves décisives aient été apportées. Plus tard, dans une série de mémoires, M. Favrel (8) a fait voir d'abord que les chlorures tétrazoïques se comportaient vis-à-vis des éthers maloniques (9), de l'acétylacétone (10), et de l'éther cyanacétique

(1) RICHARD MEYER, *D. ch. G.*, 1891, t. 24, p. 1244.

(2) CLAISEN et BEYER, *ibid.*, 1888, t. 21, p. 107.

(3) HALLER, *Comptes rendus*, 1888, t. 106, p. 1171.

(4) KRUBEKBERG, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1893, t. 47, p. 591.

(5) HALLER et BRANCOVICI, *Comptes rendus*, 1893, t. 116, p. 714.

(6) UHLMANN, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1895, t. 51, p. 217.

(7) MARQUART, *ibid.*, 1895, t. 52, p. 160.

(8) FAVREL, *Thèse de doctorat de la Faculté des sciences*. Paris, 1901.

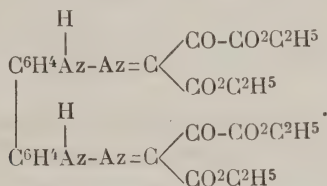
(9) FAVREL, *Comptes rendus*, 3 juin 1901.

(10) FAVREL, *ibid.*, 30 janvier 1899.

(1), comme les chlorures diazoïques et ensuite que les corps obtenus par lui-même et les auteurs cités étaient des hydrazones.

Il m'a semblé que les éthers oxalacétiques qui contiennent un groupe CH^2 compris entre deux groupes électronégatifs, seraient susceptibles de fournir des résultats du même genre et que l'on pourrait ainsi obtenir, soit les hydrazones, soit les dihydrazones de ces éthers.

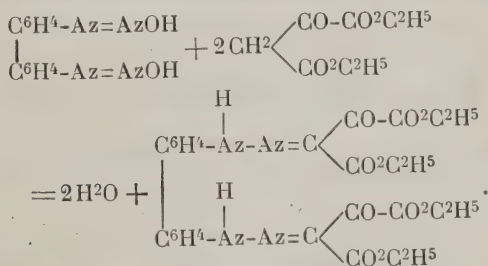
Diphényldihydrazone-oxalacétate d'éthyle



Un dixième de molécule de benzidine, soit 18^{gr},40, est dissous à chaud dans 50 cc. d'HCl à 40 0/0 et 250 cc. d'eau. La solution maintenue à 0° par de la glace est additionnée d'une solution de nitrite de soude à 13,8 0/0.

Le chlorure tétrazoïque obtenu est alors additionné de 90 gr. d'acétate de soude dissous dans 200 cc. d'eau. La solution filtrée est versée peu à peu dans 37^{gr},6 d'éther oxalacétique dissous dans 300 cc. d'alcool maintenus à 0°.

Il se sépare immédiatement une masse rouge foncé, qui après lavage et séchage est facilement soluble dans le xylol. Des solutions sursaturées à chaud il se sépare par refroidissement des petits cristaux rouge carmin fondant à la température de 130 à 131° et ayant la composition de diphényldihydrazone-oxalacétate d'éthyle dont l'équation suivante explique la formation :



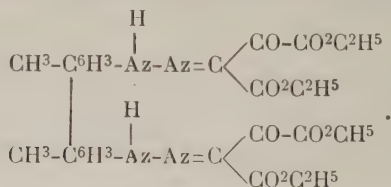
Analyse. — 0^{gr},2058 de subst. ont donné : Az, 17^{cc},4 à 19°,5; $\text{H}_{23}=747$ mm. — 0^{gr},3330 de subst. ont donné : Az, 28 cc. à 21°;

(1) FAVREL, *ibid.*, 11 juillet 1898.

$H_{23} = 749$ mm. — $0^{\text{gr}}, 2720$ de subst. ont donné : $0^{\text{gr}}, 5768$ CO^2 et $0^{\text{gr}}, 1412$ H^2O — soit en centièmes, trouvé : Az, 9.49 et 9.48; C, 57.83; H, 5.76 — théorie : Az, 9.62; C, 57.73; H, 5.10.

Rendement en produit amorphe 76 à 77 0/0.

Ditolyldihydrazone-oxalacétate d'éthyle

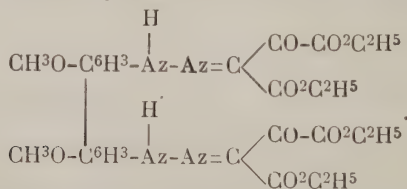


Un vingtième de molécule de tolidine est dissous dans 25 cc. de HCl à 40 0/0 et 150 cc. d'eau. Après addition de $6^{\text{gr}}, 9$ de nitrite de soude dissous dans 50 cc. d'eau, on obtient le chlorure de tétrazoditolye qui est additionné de 45 gr. d'acétate de soude dissous dans 50 cc. d'eau et ensuite versé dans 18,8 d'oxalacétate d'éthyle dissous dans 150 cc. d'alcool maintenu à 0° . On obtient ainsi une masse rouge amorphe qui, après cristallisation dans le xylol, donne des cristaux ayant la composition du ditolyldihydrazone-oxalacétate d'éthyle, dont le point de fusion est $194\text{-}195^{\circ}$. La formation de ce corps s'explique par une équation semblable à la précédente.

Analyse. — $0^{\text{gr}}, 2625$ de subst. ont donné : Az, $22^{\circ}, 2$ à $17^{\circ}, 5$; $H_{18} = 741$ mm. — $0^{\text{gr}}, 24$ de subst. ont donné : Az, 19 cc. à 16° ; $H_{17} = 743$ mm. — $0^{\text{gr}}, 35$ de subst. ont donné : $0^{\text{gr}}, 7576$ CO^2 et $0^{\text{gr}}, 1833$ H^2O — $0^{\text{gr}}, 2826$ de subst. ont donné : $0^{\text{gr}}, 6103$ CO^2 et $0^{\text{gr}}, 1440$ H^2O — soit en centièmes, trouvé : Az, 9.40 et 8.99; C, 59.02 et 58.89; H, 5.818 et 5.66 — théorie : Az, 9.18; C, 59.01; H, 5.57.

Rendement en produit amorphe 60 0/0.

Dianisyldihydrazone-oxalacétate d'éthyle



En remplaçant dans les opérations précédentes la benzidine ou la tolidine par la dianisidine en proportion équivalente, on obtient le dianisyldihydrazone-oxalacétate d'éthyle.

Le produit est plus difficile à obtenir et le rendement est moindre (55 à 60 0/0).

Le xylol ne dissout plus ce corps qu'il faut faire cristalliser dans l'aniline et l'on obtient ainsi des cristaux jaunes fondant à 224-225°.

Analyse. — 0^{gr},2630 de subst. ont donné : Az, 19^{cc},9 à 17°; H₁₉ = 738 mm. — 0^{gr},2899 de subst. ont donné : Az, 22^{cc},4 à 16°,4; H_{17,5} = 743 mm. — 0^{gr},3338 de subst. ont donné : 0^{gr},6834 CO² et 0^{gr},1379 H₂O — 0^{gr},3424 de subst. ont donné : 0^{gr},7051 CO² et 0^{gr},1686 H₂O — soit en centièmes, trouvé : Az, 8.50 et 8.76; C, 55.83 et 56.15; H, 4.59 et 5.47 — théorie : Az. 8.72; C, 56.06; H, 5.29.

Si l'on fait agir l'éthylate de sodium sur ces dihydrazones, l'on obtient les dérivés disodés, qui sont tous les trois solubles dans l'eau. Ils résistent à l'action de CO² et je n'ai encore pu les obtenir cristallisés. — Une note sera publiée sous peu sur la composition et les propriétés de ces corps.

N° 170. — Sur le pouvoir rotatoire du chlorhydrate de cocaïne; par M. IMBERT.

L'étude du pouvoir rotatoire du chlorhydrate de cocaïne a fait l'objet d'un certain nombre de publications notamment de la part de Antrick (1) et de Hérissey (2). J'ai eu l'occasion d'étudier à mon tour l'action de ce corps en solution dans l'eau et dans des mélanges hydroalcooliques, de richesse différente, sur la lumière polarisée. Les résultats obtenus me paraissent offrir quelques particularités qui n'ont pas été signalées jusqu'ici.

Les observations ont été faites sur des solutions de concentration variable, préparées avec un sel commercial préalablement pulvérisé, desséché sur l'acide sulfurique et entièrement soluble dans l'eau.

I. — Solution aqueuse.

Observations faites à la température de 17°.

Poids de sel en grammes pour 100 cc. de solution.	Pouvoir rotatoire [α] _D .
2 0/0.....	— 70°82
5	— 69,83
10	— 67,50
15	— 65,77
20	— 64,00

(1) *D. ch. G.*, 1885, t. 20, p. 310.

(2) *Journ. de Ph. et de Ch.* (6), 1898, t. 7, p. 59.

En prenant $[\alpha]_D$ à 2 0/0 = $-70^{\circ},82$ et $[\alpha]_D$ à 20 0/0 = $-64^{\circ},00$, on trouve que $[\alpha]_D$ de 2 à 20 0/0 est lié à la concentration c par la relation :

$$[\alpha]_D \text{ de 2 à 20 0/0} = -(71,5776 - 0,3788 c).$$

II. — Solutions hydro-alcooliques.

Solutions dans l'alcool à 40° ; observations faites à la temp. de 15° .

Poids de sel en grammes pour 100 cc. de solution.	Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$.
2 0/0.....	$-68^{\circ}32$
4	$-67,91$
6	$-67,50$
8	$-66,97$

La variation du pouvoir rotatoire est encore donnée par la formule :

$$[\alpha]_D \text{ de 2 à 8 0/0} = -(68,77 - 0,225 c).$$

Solutions dans l'alcool à 65° ; observations faites à la temp. de 15° .

Dans ce cas le pouvoir rotatoire de deux solutions à 2 et 6 0/0 de sel est constant et égal à $-67^{\circ}50$.

Solutions dans l'alcool à $80^{\circ},3$; observations faites à la temp. de 15° .

Le pouvoir rotatoire a encore été déterminé pour des solutions à 2, 4, 6 et 8 0/0. Il est aussi constant et égal à $-67^{\circ}50$.

Antrick a indiqué que dans une solution hydroalcoolique, faite avec 40 gr. d'alcool et 60 gr. d'eau, le pouvoir rotatoire est lié à la concentration par la relation

$$[\alpha]_D = -(67,982 - 0,1583 c).$$

Comme le fait remarquer Hérissésey ces observations sont entachées d'une erreur. Antrick lui-même indique, qu'il a opéré en solution hydroalcoolique parce que le sel dont il s'est servi n'était pas entièrement soluble dans l'eau.

Hérissésey attribue au chlorhydrate de cocaïne le pouvoir rotatoire $-71^{\circ},66$ pour une concentration de 2 gr. de sel pour 100 cc. de solution. Mais il ajoute que tous les échantillons étudiés par lui n'ont pas donné le même résultat. Deux d'entre eux avaient notamment un pouvoir rotatoire de $-70^{\circ},83$ très voisin de celui que j'ai trouvé dans les mêmes conditions $-70^{\circ},82$.

Il indique aussi que le pouvoir rotatoire diminue à mesure que la concentration augmente en solution aqueuse :

$$[\alpha]_{\text{D}}^{\text{à } 80/0} = -69^{\circ}, 15.$$

Dans l'alcool à 80° le pouvoir rotatoire est encore abaissé (1) :

$$[\alpha]_{\text{D}}^{\text{à } 20/0} = -68^{\circ}, 60.$$

Mes expériences confirment donc celles de cet auteur. Des ombres précédents il résulte en effet que :

1° Le pouvoir rotatoire du chlorhydrate de cocaïne dans l'eau et l'alcool à 40° diminue à mesure que la concentration augmente. Je ne suis assuré que cette diminution se produit dans l'alcool à 55°.

2° Le pouvoir rotatoire devient constant et égal à $-67^{\circ}, 50$ dans les alcools à 65 et 80°, c'est-à-dire pour une richesse alcoolique comprise entre 55 et 65°, ce qui ne paraît pas avoir été indiqué jusqu'ici.

3° La valeur constante $[\alpha]_{\text{D}}$ est précisément celle que présente une solution aqueuse à 10 0/0, et une solution dans l'alcool à 40° contenant 6 0/0 de sel.

Il est vrai que cette valeur $-67^{\circ}, 50$ est inférieure à $-68^{\circ}, 60$ qu'a trouvé Hérissé pour une solution à 2 0/0 dans l'alcool à 80°. Mais cet auteur a opéré avec un sel qui, en solution aqueuse, donnait $[\alpha]_{\text{D}} = -71^{\circ}, 66$. Il n'est donc pas surprenant qu'il trouve dans l'alcool à 80° un pouvoir rotatoire supérieur à celui que j'ai obtenu dans les mêmes circonstances.

N° 171. — Sur l'essence de Badiane du Japon ; par M. E. TARDY.

L'essence de badiane du Japon (Shikimi-nô-ki) produite par *Illicium religiosum* a été étudiée au Japon même, en 1885, par M. Eykmann. Il prépara cette essence par distillation aqueuse de la plante fraîche. Il y mentionna : de l'eugénol, du shikimène, hydrocarbure bouillant à 170°, et du shikimol (safrol).

J'ai préparé mon essence par lixiviation des fruits secs à l'éther de pétrole. Après distillation de cet éther, il m'est resté une très petite quantité d'essence que j'ai séparée par distillation dans le vide des matières grasses dissoutes par l'éther de pétrole.

(1) Les déterminations ont été faites avec le chlorhydrate de cocaïne donnant $[\alpha]_{\text{D}} = -71^{\circ}, 66$ en solution aqueuse à 2 0/0.

La déviation polarimétrique est très faible : $\alpha_D = -1^{\circ},50'$.

L'odeur ne rappelle en rien celle de la badiane de Chine.

L'essence fut agitée avec une solution aqueuse de potasse. Cette solution acidifiée abandonna une matière huileuse qui fut reprise par l'éther et distillée. Elle passe à 240-250°. Le résidu se prend en masse et montre des cristaux. Ce sont des acides gras mis en liberté dans la première distillation, par décomposition d'une petite quantité des corps gras.

Le produit 240-250° très peu abondant est vraisemblablement l'eugénol indiqué par M. Eykmann. Il en possède l'odeur, un peu vague en raison des impuretés. Je me suis borné à le vérifier par la réaction de la vanilline.

L'essence agitée avec la solution concentrée de bisulfite de soude n'a donné aucun précipité. Il n'y a donc pas d'aldéhydes.

La recherche des éthers donne un résultat négatif.

La distillation fractionnée est laborieuse, et donne un résultat forcément imparfait, vu l'impossibilité de se servir d'un appareil à boules.

On obtient deux groupes de substances : 1° de 150 à 180° ; 2° de 220 à 280°. La première portion est celle qui présente le plus d'intérêt en raison de quelques incertitudes laissées par M. Eykmann dans son travail.

M. Eykmann a présenté un carbure, le shikimène bouillant à 170°, mais qu'il n'avait pas pu obtenir pur. Il lui restait toujours une différence de 5 0/0, occupée sans doute par de l'oxygène. De plus, il ne nous a pas dit si c'est un carbure di ou tétravalent. J'ai été assez heureux pour élucider ces questions.

En effet, si on pousse les rectifications, on voit la portion 165-170° qui tout d'abord est la plus abondante, diminuer, tandis qu'augmentent les portions 155-160° et 173-177°, ces dernières acquièrent une odeur camphrée manifeste qui fait songer de suite au cinéol (eucalyptol).

J'ai traité les diverses portions 150 à 170° par un courant de gaz chlorhydrique sec. J'ai obtenu une absorption, et j'ai noté la formation de gouttelettes d'eau, ce qui concorde avec la présence d'eucalyptol. Le produit distillé dans le vide se fractionne en deux parties : l'une passant vers 100°, l'autre vers 135°. Chacune m'a donné par réfrigération des cristaux que je n'ai pu isoler qu'en très petite quantité, ces mélanges des deux chlorhydrates étant liquides, mais suffisamment pour caractériser un monochlorhydrate fondant vers 125°, et du dichlorhydrate fusible à 49°.

Les portions 170 à 177° ont été ensuite traitées pour la recherche

e l'eucalyptol. A l'analyse effectuée sur (173-177°) on n'a pas d'indication. On trouve : C, 79.07; H, 12.16; O, 8.77 — théorie pour $C_{10}H_{18}O$: C, 77.9; H, 11.68; O, 10.42.

La séparation du cinéol par cristallisation n'est pas possible.

Je me suis adressé à la réaction du brome. Le liquide dilué dans volumes d'éther de pétrole et refroidi dans un mélange de glace et de sel a été additionné, goutte à goutte, de brome. J'ai obtenu un précipité rouge cinabre dont la seule formation est déjà caractéristique de la présence du cinéol. Ce précipité a été isolé, essoré, et traité par le bisulfite de soude qui régénère l'eucalyptol. J'ai ainsi pu redistiller une petite quantité d'eucalyptol solidifiable par réfrigération.

La liqueur mère des cristaux de bromure, agitée de même avec le bisulfite a été distillée, et repasse en partie à 175° (je dis en partie parce que dans l'intervalle, il s'était fait un peu d'acide bromhydrique, et un peu de bromhydrate de terpilène). Deux corps sont donc nettement caractérisés : un carbure térébenthénique et un terpane.

On peut discuter l'existence d'un carbure terpilénique, le chlorhydrate obtenu pouvant tout aussi bien provenir du terpane. Je n'avais pas suffisamment de produit pour instituer une séparation plus rigoureuse. Je n'en conclus pas moins à sa présence.

Ces carbures ont un très faible pouvoir rotatoire. On remarque que le pouvoir rotatoire s'accroît quand la température de distillation s'élève. Malheureusement les quantités diminuent au point d'empêcher l'observation.

M. Eykman avait noté un maximum à 220°. Mes observations sont concordantes. Il doit y avoir là un corps très actif, mais en très petite quantité (un bornéol peut-être). J'ai en effet été frappé à un certain moment par une odeur de moisi semblable à celle du bornéol. Mais je ne puis insister sur ce point.

A 230-235° on a une quantité de produit un peu plus notable. C'est le shikimol (safrol) de M. Eykman. J'ai en effet obtenu par oxydation des cristaux d'acide pipéronylique fusible à 228°.

Je dois cependant signaler que l'oxydation permanganique effectuée sur les portions 220-230° m'ont donné un peu d'acide anisique fusible à 182°. Je ne crois donc pas qu'on puisse affirmer catégoriquement l'absence de l'anéthol dans cette essence. Peut-être y a-t-il de l'estragol, qui donne également de l'acide anisique? Il est de toute nécessité qu'il y ait un corps de la série anisique pour que je trouve l'acide. Au-dessus on a des produits polymé-

risés, notamment à 275-280° un sesquiterpène sur lequel je n'insiste pas.

Après la distillation de l'essence, le résidu de la lixiviation à l'éther de pétrole était encore abondant. Demi-fluide, grumeleux, il abandonne, par essorage, un corps gras solide assez analogue au beurre de muscades. J'en ai saponifié une petite quantité qui m'a permis d'isoler un peu d'acide palmitique fusible à 62° et distillant sous pression réduite vers 250°.

N° 172. — Sur l'essence de badiane de Chine;
par **M. E. TARDY.**

J'ai opéré sur environ 4 kilogr. d'oléoptène séparé par essorage d'une essence d'origine certaine. La déviation polarimétrique était $\alpha_D = -3^{\circ}, 15'$.

Le lavage alcalin de l'essence enlève deux substances : l'une cristallise en longs prismes fusibles à 183°, c'est de l'acide anisique; l'autre se dépose en paillettes micacées, très peu abondantes. J'en ai pris le point de fusion = 64°; ces données concordent avec les caractères indiquées par Schimmel pour l'éther éthylique de l'hydroquinone qu'ils ont trouvé dans cette essence; le traitement bisulfite donne un abondant précipité qui fournit par décomposition un liquide que la distillation fractionne ainsi :

Avant 244°.....	6 grammes
244-249°.....	56 —
249-254°.....	10 —
254-258°.....	5 —
258-261°.....	9 —
261-265°.....	22 —
265-270°.....	8 —

Au-dessus de 270° passe un liquide épais se prenant en masse par refroidissement, avec formation de cristaux pailletés. Ces cristaux fusibles à 212° sont identiques à ceux trouvés dans les essences d'anis et de fenouil. Ils sont ici peu abondants.

La portion 244-249° présente à l'analyse la composition de l'*aldéhyde anisique* $C^8H^8O^2$. Oxydée par l'oxyde d'argent humide en milieu alcalin, elle fournit un acide cristallisant en superbes prismes allongés fusibles à 183°. J'ai préparé par le procédé de Baeyer, la semi-carbazone de cette aldéhyde. Elle cristallise en petites paillettes fusibles à 162°.

La portion 261-265° possède la composition $C^{10}H^{12}O^2$ de l'acé-

one anisique (para methoxyphénylacétone). Elle donne les mêmes produits d'oxydation. Son oxime fond à 72° . Sa semi-carbazone se prépare très facilement. En belles paillettes nacrées, elle fond à 182° .

La recherche des éthers dans l'essence séparée du bisulfite, n'indique rien.

La distillation fractionnée a divisé l'essence de la façon suivante après 12 rectifications :

TEMPÉRATURE.	DÉVIATION $t = 5^{\circ} \text{ c.}$	POIDS.	TEMPÉRATURE.	DÉVIATION $t = 5^{\circ} \text{ c.}$	POIDS.
Avant 150°	$+ 5^{\circ} 30'$	55 ^r	192-195°.....	$-0^{\circ} 10'$	55 ^r
150-155°.....	$+ 8^{\circ} 30'$	3	195-200°.....	$+0^{\circ} 32'$	5
155-158°.....	$+10^{\circ} 50'$	12	200-205°.....	$+1^{\circ} 4'$	6
158-160°.....	$+10^{\circ} 30'$	7,50	205-210°.....	$+1^{\circ} 18'$	8
160-165°.....	$+ 7^{\circ} 36'$	17	210-213°.....	$+1^{\circ} 38'$	10
165-170°.....	$+ 1^{\circ} 52'$	26	213-217°.....	$+1^{\circ} 8'$	24
170-174°.....	$- 4^{\circ} 38'$	40	217-220°.....	$+0^{\circ} 40'$	14,5
174-177°.....	$-10^{\circ} 44'$	682	220-225°.....	$+0^{\circ} 16'$	62
177-180°.....	$-10^{\circ} 10'$	78	225-228°.....	$+0^{\circ} 10'$	143
180-185°.....	$- 5^{\circ} 38'$	20	228-230°.....	$+0^{\circ} 6'$	78
185-189°.....	$- 1^{\circ} 20'$	11	230-235°.....	$-0^{\circ} 4'$	40
189-192°.....	$- 0^{\circ} 36'$	5	Anéthol.....	x	2 kg env.

La portion 155-158° est du *pinène*. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = +21^{\circ}, 40'$. Il a été d'ailleurs identifié par MM. Schimmel et Co qui donnent $\alpha_D = +21^{\circ}, 30'$. La coïncidence est parfaite.

La portion 174-177° est constituée par un carbure terpilénique. Traitée par un courant de gaz chlorhydrique sec, elle donne un dichlorhydrate fusible à 49° . L'absorption de l'acide chlorhydrique est sensiblement conforme à la théorie.

MM. Schimmel ont identifié ce carbure au phellandrène. Le nitrile fond à 102° . Ils indiquent une déviation polarimétrique $\alpha_D = -5^{\circ}, 40'$. J'obtiens un résultat beaucoup plus fort $\alpha_D = -21^{\circ}, 28'$. Mais il n'y a pas à discuter sur un pouvoir rotatoire ; nous avons vu à propos des essences de fenouil de grandes différences pour ce même carbure.

Les portions 189-195° qui contiendraient la fenone, s'il y en avait, sont, on le voit, très peu abondantes, et inactives sur la lumière polarisée. Il n'y a donc pas de fenone.

Les portions 200-220° comprennent un maximum quantitatif, et un maximum de pouvoir rotatoire. La déviation, quoique très faible, devient positive, elle ne peut donc pas être produite par du lévophellandrène en voie de séparation. MM. Schimmel ont avancé

la présence probable de l'estragol : cela n'expliquerait pas plus l'existence du pouvoir rotatoire. J'ai effectué sur ces liquides de nouvelles rectifications, et j'ai été frappé de l'odeur de muguet et de lilas blanc que présentaient les différentes portions.

L'analyse élémentaire effectuée sur la portion 213-217° n'indique rien de précis :

	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.
Portion 213-217°.....	78.6	9.93	11.47
Théorie pour $C^{10}H^{12}O$	81.08	8.40	10.82
— $C^{10}H^{18}O$	77.9	11.68	10.42

Il est vraisemblable que nous avons affaire à un mélange d'estragol et de terpilénol contenant en outre un peu d'anéthol ; la présence de cet anéthol explique que ce soit la portion 210-213° et non 217-220° la plus active sur la lumière polarisée.

Pour séparer et identifier ces principes, je me suis adressé à 2 sortes de réactions.

J'ai d'abord traité les liquides 200-220° par l'anhydride acétique qui a converti le terpilénol en éther acétique. Par distillations fractionnées dans le vide, j'ai séparé une grande partie de l'estragol dont le point d'ébullition n'avait point varié. Les portions correspondant à cet estragol ont été traitées par le procédé Grimaux (chauffage à 100° pendant 24 heures avec 3 volumes de potasse alcoolique au quart). Cela a régénéré une petite quantité de terpilénol et j'ai pu faire cristalliser de l'anéthol, ce qui atteste la présence de l'estragol dans l'essence primitive.

L'éther acétique du terpilénol a l'inconvénient de bouillir à peu près au même point que l'anéthol. La saponification des portions correspondant à cet éther m'a donc donné un mélange de terpilénol et d'anéthol que j'ai fractionné par distillations.

J'ai alors mélangé les portions correspondantes provenant de ces 2 traitements, et après 2 rectifications, j'ai chauffé séparément les 2 groupes 210-220°, 220-228° avec de la potasse alcoolique (procédé Grimaux). J'ai rectifié de 2 en 2°, d'abord séparément, puis en mélangeant les portions correspondantes, et j'ai obtenu la division suivante :

Température.	Poids.	Déviation polarimétrique sous 10 cm.
212-214°.....	2,50	+2°30'
214-216°.....	3,50	+3°50'
216-218°.....	5,00	+3°20'
218-220°.....	2,50	+2°38'
220-222°.....	1,80	+2°20'
222-224°.....	2,00	+1°40'

La plus grosse portion passe donc à 216-218°. Les portions inférieures contiennent un peu de carbure, préexistant, ou bien formé au cours des distillations par décomposition du terpilénol. Les portions supérieures sont des mélanges de terpilénol et d'anéthol.

On sait que le terpilénol est très difficilement cristallisable dès qu'il est mêlé à la moindre impureté; aussi je n'ai pu l'isoler cristallisé de la portion 216-218°. Elle se solidifie dans un bain de chlorure de méthyle traversé par un courant d'air, mais on ne peut rien isoler, puisque l'anéthol est à fortiori cristallisé dans ces conditions. J'ai conservé intacte la portion 216-218°. Son odeur est déjà caractéristique. J'ai traité les portions 218-224° par un courant de gaz chlorhydrique sec, à froid. L'acide chlorhydrique fut absorbé, l'odeur complètement modifiée. A la distillation dans le vide j'obtins un liquide passant à 130-135° sous 3 cm. de mercure. La cristallisation est encore cependant impossible, car l'anéthol distille à peu près à la même température que le dichlorhydrate. La solidification se produit dans le chlorure de méthyle, mais la séparation ne peut pas s'effectuer.

Je conclus, malgré ces difficultés, à l'existence du terpilénol dans l'essence de badiane.

Les portions 228-235° abandonnent par cristallisations de l'anéthol que j'ai essoré et sur lequel je n'insiste pas.

M. Oswald ayant avancé la présence du safrol, j'ai recherché ce corps dans les parties restées liquides après cristallisation de l'anéthol. L'analyse élémentaire m'a donné exactement la composition de l'anéthol. Mais le safrol pouvant être en petite quantité, j'ai cherché à le mettre en évidence. Je me suis adressé à deux méthodes.

1° Suivant les indications de Grimaux, j'ai chauffé pendant 24 h. à 100°, 40 gr. de la portion 230-235° avec 80 gr. de potasse et 200 gr. d'alcool. Après précipitation, j'ai fractionné le produit par distillation. J'ai retrouvé l'anéthol intact en grande quantité. Le safrol eût dû se transformer en isosafrol bouillant à 248°. J'ai bien eu 2 à 3 gr. de produit passant à cette température; mais ce produit oxydé par le permanganate m'a fourni uniquement de l'acide anisique fondant à 183°. La portion 245-250° se combinait du reste avec le bisulfite de soude. C'était donc de l'aldéhyde anisique qui souillait probablement la portion 230-235° d'où j'étais parti.

2° Suivant les indications de M. Bougault, j'ai traité 15 gr. de la portion 230-235° par 10^{gr},80 d'oxyde jaune de mercure et 25^{gr},40 d'iode, en présence d'alcool, puis j'ai ajouté 10^{gr},80 l'oxyde mercurique. M. Bougault a démontré que dans ces condi-

tions l'anéthol est transformé en aldéhydes, tandis que le safrol reste combiné avec de l'acide hypoiodéux. On précipite par une solution aqueuse d'iodure de potassium, puis on agite le liquide huileux avec du bisulfite de soude. Les aldéhydes se combinent, on les sépare, et le liquide huileux non combiné, traité par le zinc et l'acide acétique régénère le safrol, qu'on précipite par l'eau, reprend par l'éther et distille. J'ai effectué cette série de réactions et j'ai obtenu finalement 1 à 2 gr. de liquide distillant à 230°. Une rectification prolongée n'était pas possible. J'ai oxydé ce produit par le permanganate et j'ai obtenu environ 1 gr. d'acide anisique parfaitement cristallisé, fondant à 182° et rien autre chose. Le mélange 230-235° d'où j'étais parti contenait probablement encore un peu d'estragol qui se comporte comme le safrol dans les réactions sus-indiquées, et que j'ai finalement retrouvé mélangé avec des produits polymérisés, peut-être aussi avec des aldéhydes échappés au traitement bisulfitique (mélange passant alors vers 230°). En somme aucun des 2 procédés employés n'a donné un résultat positif. Je conclus donc à l'absence du safrol.

Les résidus de distillation après 235° ont été rectifiés sous pression réduite à 4 cm. Ils se sont séparés en plusieurs portions dont les plus abondantes passaient entre 160-180° et 200-215°. Les premières de ces portions redistillées sous la pression atmosphérique ont donné une partie principale bouillant à 270-275°, décomposition $(C^{10}H^{16})^n, \alpha_D = -5^\circ$. C'est un sesquiterpène gauche.

En résumé, l'essence de badiane de Chine que j'ai étudiée contenait : un carbure térébenthénique (Pinène) dextrogyre, un carbure terpilénique (Phellandrène) lévogyre, de l'estragol, du terpilénol droit, de l'anéthol, un sesquiterpène gauche, de l'aldéhyde anisique, de l'acétone anisique, de l'acide anisique, une petite quantité d'un corps cristallisé de formule $C^{20}H^{22}O^3$ et une quantité également très faible d'éther éthylique de l'hydroquinone.

La présence du terpilénol me semble importante, quelque faible que soit la proportion, et c'est sans doute à ce corps, qui exhale une odeur d'autant plus fine qu'il est plus dilué, que l'essence de badiane de Chine doit la suavité particulière de son parfum.

N° 173. — Sur les essence de fenouil amer; par M. E. TARDY.

Après avoir étudié l'essence de fenouil amer cultivé français (1), j'ai fait l'analyse d'une essence de fenouil amer d'Algérie et d'une essence de Galicie.

1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, 1897, t. 17, p. 660.

L'essence d'Algérie est une huile ambrée, d'odeur térébenthinée, camphrée. A 0° sa densité est 0,991. Sous 10 cm. $\alpha_D = +62^\circ, 16'$. Le travail a été effectué sur 10 kilogr., et conduit suivant la méthode déjà employée pour l'essence française. Les mêmes constituants ont été mis en évidence :

A 155-158° du *pinène droit* pour lequel $\alpha_D = +28^\circ$.

Les portions 170-180°, très abondantes, et passant en majeure partie à 175-177° sont constituées par du *phellandréne* dont j'ai fait le nitrite fusible à 102°. L'absorption de gaz chlorhydrique est conforme à la théorie. Il n'y a donc pas de *cymène* dans l'essence française.

Des portions 190-195°, j'ai pu retirer par cristallisation 950 gr. de *fenone* fusible à $+7^\circ$, densité = 0,962, $\alpha_D = +59^\circ, 40'$.

A 212-215°, j'ai eu environ 1 kilogr. d'*estragol* facilement identifié par la réaction de Grimaux.

Enfin, à 230-232°, de l'*anéthol* relativement peu abondant.

Cette essence ne contient pas d'aldéhydes.

Au-dessus de 230° la distillation fractionnée a été faite sous pression réduite à 3 cm., et a fourni : à 175-180°, un *sesquiterpène gauche*, $\alpha_D = -2^\circ, 40'$; à 215°, un *diterpène droit*, $\alpha_D = +10^\circ, 20'$.

Les portions 180-195, inactives au polarimètre, abandonnent des cristaux. Ceux-ci repris par l'éther, donnent par recristallisation, des prismes volumineux fondant à 140°.

L'analyse élémentaire donne les résultats suivants, trouvé : C, 71.44 ; H, 9.07 ; O, 19.49 — théorie pour $C^{10}H^{16}O^2$: C, 71.42 ; H, 9.5 ; O, 19.08 — théorie pour $C^{10}H^{14}O^2$: C, 72.28 ; H, 8.43 ; O, 19.29.

J'ai cherché à identifier ce corps, malheureusement peu abondant.

Il se dissout dans la potasse aqueuse, relativement peu à froid, rapidement à chaud.

A froid sa dissolution s'accompagne d'un léger échauffement. La solution d'abord peu foncée acquiert une coloration rouge foncée, surtout si l'on opère à chaud.

En même temps il se manifeste une odeur forte et légèrement piquante qui rappelle très nettement le thymol. La solution potassique, saturée par un acide, précipite. Le mélange agité avec de l'éther fournit une solution éthérée qui, par évaporation, abandonne des cristaux fondant à 184°.

Le corps initial traité par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré donne une belle coloration vert foncée. L'oxydation par

le bichromate de potasse et l'acide sulfurique s'accompagne d'une odeur thymique manifeste.

N'ayant pas assez de produit pour reprendre sur de plus grandes quantités ces réactions, j'ai cherché dans la littérature quels sont les corps indiqués comme les fournissant.

L'ensemble de ces caractères semble répondre à la thymohydroquinone $C^{10}H^{12}(OH)^2$ qui fond à 145° , bout à 290° , ce qui concorde assez avec mon produit. Par oxydation elle donne la thymoquinone. La coloration verte produite par l'acide sulfurique concentré serait analogue à la coloration verte de la quinhydrone que fournit le même traitement sur l'hydroquinone. Les cristaux fusibles à 184° produits par l'action de la potasse à chaud correspondent à l'oxythymoquinone $C^{15}H^{11}(OH)O^2$ qui se produit par l'action de la potasse sur la monobromoquinone $C^{10}H^{11}BrO^2$ et dont le point de fusion annoncé est 187° .

Comme dernier renseignement, j'ai cherché alors si mon produit possédait les propriétés réductrices de la thymohydroquinone. J'ai obtenu un abondant précipité rouge avec la liqueur de Fehling, et une réduction du nitrate d'argent. Je crois donc pouvoir avancer que les cristaux recueillis dans les portions 180-195 de cette essence sont de la thymohydroquinone.

L'essence de fenouil amer étranger que j'ai étudiée provenait de la Galicie.

De couleur presque nulle, d'odeur camphrée, elle donne quelques cristaux à -18° $\alpha_D = +39^\circ, 52'$.

Les recherches des aldéhydes et des acides donnent des résultats négatifs. J'en ai retiré :

1° Un carbure térébenthénique dextrogyre : $\alpha_D = +38^\circ, 20'$;

2° Un carbure terpilénique (*phellandrène*) dextrogyre : $\alpha_D = +31^\circ, 20'$.

Il est à remarquer que le pouvoir rotatoire de cette portion est beaucoup plus faible que celui de la portion correspondante de l'essence d'Algérie ;

3° De la *fenone* droite en proportion énorme : de 10 kilogr. d'essence, j'ai pu retirer $3^{kil}, 450$ fenone pure cristallisable à $+8^\circ, 5$, $\alpha_D = +63^\circ, 2'$, et 365 gr. fenone impure solide à -13° , $\alpha_D = +57^\circ, 28'$;

De l'estragol, dont la quantité est aussi faible que celle de la fenone est considérable ;

5° De l'anéthol en proportion relativement faible.

La pauvreté de cette essence en anéthol s'explique en ce que les essences de cette origine sont généralement privées de leur

stéaroptène qui sert à falsifier l'essence d'anis. La richesse en fenone n'est pas seulement le résultat de cette circonstance, mais tient à une cause naturelle, ainsi que l'attestent les proportions relatives de fenone, carbures et estragol.

Si donc nous comparons les trois essences de fenouil que j'ai étudiées, nous remarquons que la teneur en fenone, principe fondamental, est beaucoup plus grande dans l'essence de Galicie que dans celle de la France méridionale ou de l'Algérie.

La proportion d'estragnol considérable dans l'essence d'Algérie, atténuée dans l'essence française, est très faible dans l'essence de Galicie. Les quantités d'hydrocarbures sont corrélatives de celles d'estragnol dans ces mêmes essences. C'est là le résultat de l'influence du climat.

n° 174. — Etude sur la « civette » ; par M. Alexandre HÉBERT.

On désigne en parfumerie sous le nom de « civette » le produit d'une sécrétion spéciale qui a lieu dans les organes génitaux de l'animal femelle et qui possède quelques propriétés particulières, précieuses au point de vue du fond, de la ténacité et de la volatilité des parfums.

Cette matière est assez recherchée pour avoir fait l'objet d'une éducation spéciale de la civette ; on distingue en effet aujourd'hui la civette sauvage et la civette domestiquée dont la sécrétion est plus appréciée que celle de ses congénères. On n'a fait encore que peu d'études sur cette substance dont il serait intéressant de posséder la nature et les constantes, étant données sa valeur élevée et les falsifications auxquelles elle peut être soumise. C'est ce qui nous a engagé à entreprendre le travail que nous présentons ici.

Généralités. — Parmi les échantillons que nous avons examinés, les uns numérotés 20 et 22, nous ont été fournis par la maison Bing ; un autre, dénommé A, par la maison Violet ; ces échantillons provenaient de la civette claire pure domestiquée du Choa, dite civette extra, et élevée dans les environs d'Addis-Abbaba, en Abyssinie.

La « civette » se présente sous forme d'une matière de consistance molle, de couleur jaune brunâtre sale comme les numéros 20 et 22, ou franchement brun sale, comme l'échantillon A ; à l'odeur repoussante rappelant celle des excréments de félins, mais qui devient beaucoup moins désagréable à l'état de traces ; c'est ce qui reste dans ces dernières conditions que l'on peut le mieux

l'apprécier et saisir les faibles différences odorantes qui augmentent ou diminuent sa valeur technique. Enfin cette substance possède un toucher gras et tache le papier à la façon des matières grasses.

Point de fusion. — Nos échantillons de provenance garantie fondaient à 36-37°, mais d'une façon peu nette à la manière des corps gras à point de fusion peu élevé.

Solubilités. — Les solubilités de la « civette » ne sont jamais intégrales car ces produits renferment de nombreuses impuretés insolubles dans les solvants ordinaires et composés de poils, de poussières, etc., mais on peut facilement apprécier la solubilité de la matière principale dans les divers véhicules. Cette matière est soluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme, l'éther de pétrole, à froid et plus fortement à chaud ; elle est peu soluble à la température ordinaire dans les alcools éthylique et méthylique et dans l'acétone ; mais elle s'y dissout mieux à chaud. Enfin cette substance est insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis. Somme toute, au point de vue des solubilités, la « civette » se comporte sensiblement comme les corps gras.

Résidu insoluble. — Si l'on dissout la « civette » dans les solvants organiques, notamment dans un mélange d'alcool et d'éther, on obtient, comme nous l'avons dit, un résidu formé d'impuretés accidentelles, poils, poussières, etc. qui peut être recueilli, séché et pesé. Nous avons déterminé ce résidu contenant des matières organiques et minérales et nous l'avons trouvé être de :

Échantillon n° 20.....	3.60 %	de « civette »
— n° 22.....	4.30	—
— A.....	5.30	—

Cendres. — Ce résidu après calcination ménagée, nous a donné les substances minérales correspondantes qui ont été de :

Échantillon n° 20.....	0.80 %	de « civette »
— n° 22.....	0.60	—
— A.....	1.20	—

L'analyse qualitative de ces cendres a décelé, dans les numéros 20 et 22, la présence de sulfates en grande quantité, de carbonates, de phosphates à l'état de traces, de sels de fer, d'alumine, de chaux, de magnésie, de potasse et de soude et l'absence presque totale de chlorures. Dans l'échantillon A, on trouvait les mêmes substances, sauf pour les sulfates qui n'existaient qu'à l'état

de traces tandis que les phosphates étaient en assez grande quantité.

Pouvoir rotatoire. — La « civette », dissoute dans l'alcool éthéré, et filtrée pour éliminer les impuretés, a été examinée au polarimètre à des concentrations correspondant à 2,5 et à 5 0/0. On a toujours trouvé pour ces solutions un pouvoir rotatoire sensiblement nul. L'échantillon A était trop coloré pour pouvoir être observé à cette concentration.

Action de la vapeur d'eau. — La « civette » en suspension dans l'eau et soumise à un entraînement prolongé par la vapeur d'eau, laisse passer à peu près intégralement toute la partie d'odeur excrémentitielle. La partie non entraînée possède une odeur musquée, surtout à chaud et renferme la matière d'aspect gras.

La partie entraînée, possédant la mauvaise odeur, ne semble renfermer aucune portion insoluble; son odeur rappelle fortement celle du scatol que l'on peut aisément y déceler par la réaction de l'acide chlorhydrique concentré. Ce fait confirme les expériences de Walbaum (1) qui avait déjà caractérisé le scatol dans la « civette ».

On constate quelques différences dans l'action de la vapeur d'eau, suivant les échantillons de « civette »; tandis que les échantillons n° 20 et A se sont facilement scindés en produits musqués et en produits scatolifères, le n° 22, au contraire, n'a subi cette scission que d'une façon difficile et pas tout à fait intégrale, malgré l'action prolongée de la vapeur d'eau. Les produits entraînés ou non entraînés présentent aussi une certaine diversité d'odeur assez facilement appréciable.

Saponification. — La « civette », soumise à l'action de la potasse alcoolique, se saponifie difficilement et il faut insister très longtemps sur cette action pour avoir une saponification intégrale. En reprenant ensuite la masse par l'eau chaude, on obtient une solution opaline qui filtre difficilement et qui, acidulée par l'acide sulfurique, laisse monter à la surface une couche d'acides gras fondant à 39° et formant en poids :

Échantillon n° 20.....	55 0/0 de « civette	
— n° 22.....	51	—
— A.....	70	—

Le point de fusion et la façon dont la matière se liquéfie semblent

(1) *D. ch. G.*, t. 33, p. 1903.

indiquer que ces acides gras sont constitués par un mélange d'acides solides et liquides.

Observations. — En dehors des différences spécifiques présentées par la sécrétion d'individus différents, différences qui peuvent être assez fortes dans les échantillons commerciaux, la composition de la « civette » peut être encore influencée dans une certaine mesure par son mode d'extraction.

L'extraction de cette substance des parties génitales de la civette femelle peut se faire au moyen d'un instrument *ad hoc* que l'on enduit de graisse ou de miel pour en faciliter l'introduction dans les organes de l'animal. On comprend donc que suivant la nature ou la quantité de graisse ou de miel employée à cet usage, la composition du produit puisse subir de légères modifications. L'usage du miel, entre autres, peut amener la matière à présenter un certain pouvoir réducteur et une certaine rotation. Les échantillons que nous avons examinés ne présentent pas, comme on l'a vu, de pouvoir rotatoire et ne réduisent la liqueur de Fehling que dans des proportions extrêmement faibles, à la manière des matières renfermant du scatol; ces échantillons ont donc été vraisemblablement extraits au moyen d'instruments enduits de graisse.

N° 175. — Sur le dosage de l'alcool en solutions très étendues;
par M. G. ARGENSON.

Le procédé que je vais exposer permet le dosage de l'alcool éthylique dans des solutions en renfermant seulement $\frac{1}{1000000}$ de leur volume.

Le principe de la méthode est le suivant : la solution alcoolique (toujours très faible) dont on veut connaître le titre est traitée par le mélange chromique et distillée; dans des conditions convenables l'alcool est en majeure partie oxydé à l'état d'aldéhyde qui se trouve dans les premières portions recueillies à la distillation. Si l'on ajoute au distillat quelques gouttes d'une solution aqueuse de fuchsine décolorée par l'anhydride sulfureux, on obtient une coloration violette dont l'intensité dépend de la quantité d'aldéhyde contenue dans le liquide distillé et par conséquent de la quantité d'alcool contenue dans le liquide soumis à la distillation. Cette coloration étant très voisine de celle des solutions étendues de permanganate de potassium, on apprécie de la façon suivante son intensité : on ajoute goutte à goutte à un volume déterminé d'eau une solution titrée de permanganate jusqu'à ce que la coloration

ainsi obtenue soit de même intensité que celle que l'on veut apprécier ; du volume de solution de permanganate employé on peut déduire, après essais préliminaires sur des solutions de titre connu la teneur en alcool du liquide en expérience.

La sensibilité de la méthode dépend de celle du réactif employé ; pour l'obtenir très sensible il faut opérer de la manière suivante : on dissout 25 centigr. de fuchsine dans un peu moins de 500 cc. l'eau soigneusement purgée d'air par l'ébullition — la dissolution faite à froid se fait plus rapidement à chaud — après refroidissement on complète à 500 cc. et on fait passer un courant très lent l'anhydride sulfureux. On arrête l'action du gaz bien avant que la décoloration soit complète ; celle-ci progresse en effet avec le temps. Au bout de quelques heures, si la solution est encore colorée, on fait passer quelques bulles de gaz, on attend de nouveau quelques heures et ainsi de suite, en ayant soin de s'arrêter quand le liquide présente encore une faible teinte rosée. Si l'on poursuivait plus loin l'opération, on obtiendrait une solution de coloration paille dont la sensibilité serait considérablement moindre. Ainsi préparé et employé comme je vais l'indiquer, ce réactif donne une coloration appréciable en opérant sur des liquides renfermant $1/10000000^e$ de leur volume d'alcool.

En flacons pleins et à l'abri de la lumière, ce réactif peut se conserver intact pendant plusieurs mois.

Une fois en possession du réactif on fait une première détermination en opérant sur une solution d'alcool de titre connu, $1/500000^e$ en vol. par exemple. Pour cela on prélève 20 cc. de cette solution que l'on introduit dans une fiole ; on y ajoute 5 cc. d'une solution saturée de bichromate de potassium et 1 cc. d'acide sulfurique concentré et bouilli. La fiole est mise en communication avec un petit réfrigérant de Liebig par un tube coudé dont la portion verticale porte deux ou trois renflements sphériques ou tout autre dispositif destiné à arrêter les projections pendant la distillation ; celle-ci est conduite lentement et toujours de la même manière. On recueille les 5 premiers cc. dans un tube à essais A jaugé à cet effet par un trait circulaire et on y ajoute $0^e,5$ du réactif. La coloration se produit peu à peu et au bout d'une heure elle ne varie plus sensiblement. C'est le moment qui convient pour le repérage de la teinte que l'on effectue de la façon suivante : dans un tube à essai de même diamètre que le tube jaugé, on introduit 5 cc. d'eau ; puis à l'aide d'une petite burette on y ajoute d'abord goutte à goutte, puis par fractions de goutte une solution centi-normale de permanganate, jusqu'à ce que la coloration soit de même

intensité que celle du tube A. Les deux tubes sont examinés par transmission en interposant entre eux et le jour une glace dépolie ou un papier huilé; on note le volume de la solution de permanganate employé. La même série d'opérations est répétée sur le liquide dont on veut connaître la teneur en alcool: celle-ci est sensiblement proportionnelle au volume de solution de permanganate nécessaire pour établir l'égalité de teinte pour des teneurs en alcool comprises entre $1/200\,000^e$ et $1/100\,000^e$, dans les conditions de l'expérience. Dans bien des cas, étant donné l'extrême dilution des solutions sur lesquelles on opère, on pourra se contenter de l'approximation obtenue en appliquant la règle de proportionnalité, bien qu'alors l'erreur relative puisse atteindre un tiers. Si on a besoin d'une approximation plus grande, on répètera l'expérience sur une solution d'un titre très voisin de celui que la première détermination a fourni pour le liquide à titrer et le nouveau nombre exprimant le volume de permanganate servira à corriger le premier, la proportionnalité de ce volume à la teneur en alcool pouvant être considérée comme rigoureuse pour des solutions de composition très voisine.

Dans le cas de solutions renfermant plus de $1/200\,000^e$ d'alcool en vol. le réactif donnera après traitement une coloration d'une intensité égale ou supérieure à celle de la liqueur centinormale de permanganate. Dans ce cas on recommencerait l'expérience après avoir dilué la solution dans une proportion connue pour l'amener entre les limites convenables.

La solution centinormale de permanganate doit être préparée au moment de l'emploi en étendant convenablement une solution de titre plus élevé et récemment vérifié.

Il est avantageux de se servir d'une burette de petit diamètre permettant la lecture du $1/100$ de cc.

On peut avoir à doser l'alcool dans une solution renfermant en même temps de l'aldéhyde, ce dont on s'assurera à l'aide du réactif avant le traitement par le mélange chronique: cette aldéhyde s'ajoutant à celle qui prend naissance par oxydation de l'alcool ferait trouver pour celui-ci un chiffre trop élevé. On tiendra compte de cette cause d'erreur en soumettant à la distillation dans l'appareil 20 cc. de la solution à titrer sans addition de mélange chronique et en conduisant l'opération comme il a été dit plus haut. Le volume de liqueur de permanganate sera retranché de celui trouvé lors de la première opération et la différence donnera le nombre correspondant à l'alcool seul.

Il convient de remarquer ici que l'alcool contient le plus souvent

les traces d'aldéhyde qui donnent avec le réactif une coloration quelquefois très intense. J'ai essayé, sans y réussir, d'éliminer ces traces en faisant agir sur l'alcool pendant longtemps le nitrate d'argent ammoniacal, la potasse et la baryte. J'ai également tenté d'obtenir de l'alcool exempt d'aldéhyde en saponifiant par l'acide sulfurique étendu le sulfovinat de soude desséché par un séjour de plusieurs jours à l'étuve et en ayant soin d'effectuer la saponification dans un appareil purgé d'air par un courant d'anhydride carbonique.

En général, la quantité d'aldéhyde est assez faible pour que les solutions très étendues qui servent au titrage ne donnent aucune coloration appréciable avec le réactif le plus sensible, ce qui suffit dans la pratique.

(Travail fait à l'École des sciences d'Alger.)

**N° 176. — Action du sang sur l'eau oxygénée ;
par MM. J. VILLE et J. MOITESSIER.**

Schönbein, qui le premier observa l'action décomposante des globules rouges ou d'une solution sanguine sur l'eau oxygénée, avait avancé que dans ce phénomène la matière colorante du sang se comporte comme un principe actif oxydable, qu'elle décompose l'eau oxygénée tout en se détruisant.

D'après Schmidt (1) ces conclusions ne seraient exactes que pour l'oxyhémoglobine cristallisée ; elles ne s'appliqueraient à la matière colorante du sang non isolée qu'à la condition d'employer de l'eau oxygénée acide ou alcaline. Si, au contraire, celle-ci est neutre, la matière colorante la décomposerait à la façon du platine ou du peroxyde de manganèse et resterait inaltérée.

En étudiant l'action du sang sur l'eau oxygénée, nous avons pu constater que les faits annoncés par Schmidt ne sont vrais que dans une certaine mesure, que, même en opérant avec de l'eau oxygénée neutre, l'inaltérabilité de la matière colorante du sang est loin d'être indéfinie, qu'elle dépend des quantités de matières réagissantes, une certaine proportion d'eau oxygénée neutre entraînant la destruction de cette matière colorante. Nous avons observé, en effet, en opérant avec du sang de bœuf, que 1 cc. de sang défibriné, ajouté à 30 cc. d'eau oxygénée neutre, entraîne bien la décomposition de cette eau sans se décolorer d'une manière sensible ; mais, si l'on augmente la quantité d'eau oxygénée,

(1) *Jahresbericht*, p. 74. Maly, 1872.

la décoloration, partielle avec 50 cc. d'eau oxygénée neutre, se fait rapidement et d'une manière complète pour une proportion supérieure, 100 cc. Le sang des autres animaux se comporte de même et certains, celui du chien, par exemple, présentent à cet égard une sensibilité extrême.

Il est, en outre, un fait qui démontre bien que, en dehors de l'hémoglobine et du fibrinogène, ou de son produit de transformation la fibrine, le sang renferme d'autres éléments actifs sur l'eau oxygénée. Si l'on opère dans des conditions déterminées, qui seront indiquées plus loin, la décomposition de l'eau oxygénée par le sang se continue longtemps après la décoloration du liquide en expérience.

La recherche de ces principes actifs, autres que l'hémoglobine et le fibrinogène ou la fibrine, nous a amenés à étudier l'action décomposante du sang sur l'eau oxygénée, en faisant varier tour à tour les proportions et la dilution des éléments mis en présence.

Dans nos expériences, l'eau oxygénée était introduite dans un ballon muni d'un bouchon de caoutchouc à deux trous, dont l'un donnait passage à un tube de dégagement permettant de recueillir le gaz dégagé dans une éprouvette graduée; à travers l'autre trou du bouchon on faisait passer un fil auquel était suspendu une cupule de verre (1), dans laquelle était préalablement mesuré 1 cc. de sang défibriné, rendu bien homogène par l'agitation. Ce dispositif expérimental permettait d'amener la cupule de verre au contact de l'eau oxygénée et d'assurer, avant toute réaction, la fermeture hermétique du récipient, à l'aide d'un bouchon de verre; après quoi on mélangeait, par agitation, le sang avec l'eau oxygénée.

Et d'abord nous avons constaté, comme du reste l'a déjà indiqué S. Cotton (2) que le sang décompose l'eau oxygénée avec une énergie qui varie selon l'espèce animale. Toutefois il est indispensable de tenir compte de l'acidité de l'eau oxygénée employée, car, en opérant sur un même sang, avec une eau d'acidité différente, on arrive à des résultats qui varient considérablement. En effet, comme le montrent les nombres inscrits dans le tableau suivant, la quantité d'oxygène, dégagée par l'action de 1 cc. de sang sur 100 cc., par exemple, d'eau oxygénée, diminue très rapidement à mesure que l'acidité de cette eau augmente.

(1) Obtenue en séparant l'extrémité fermée d'un large tube à essais.

(2) *Bull. de la Soc. de Pharm. de Lyon*, décembre 1900; *Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. 13, p. 231.

ACIDITÉ EN SO^4H^2 POUR 1000 de H^2O^2 à 11 volumes.	OXYGÈNE DÉGAGÉ.	
	Sang de bœuf.	Sang de chien.
0.....	1,085 ^{cc}	637 ^{cc}
0 ^{gr} ,25.....	903	420
0 ^{gr} ,50.....	203	70
0 ^{gr} ,75.....	175	64
1 gr.....	150	60

On voit d'après ces résultats qu'il est indispensable, ce que n'indique pas Cotton dans son mémoire, d'opérer avec de l'eau oxygénée d'une acidité déterminée, si l'on veut tirer, de la quantité l'oxygène dégagé, un caractère distinctif entre le sang de l'homme et celui des autres espèces animales.

Dans les essais qui précèdent nous avons observé que, pour une acidité de 0^{gr},50 SO^4H^2 p. 1000 et au-dessus, le dégagement gazeux s'arrête assez rapidement et avant la décoloration du liquide. L'eau oxygénée neutre ou de très faible acidité détermine une décoloration assez rapide du milieu et le dégagement se continue longtemps après la décoloration. Comme l'eau oxygénée neutre ou faiblement acide subit une décomposition spontanée, notable surtout quand la température ambiante est élevée, le dégagement d'oxygène produit par l'action prolongée du sang sur l'eau oxygénée est augmenté de celui qui se dégage spontanément pendant l'expérience. Pour éviter cette cause d'erreur nous avons opéré, dans les essais qui vont être décrits, avec de l'eau oxygénée d'une acidité déterminée (0^{gr},35 SO^4H^2 p. 1000); cette eau était à 12 volumes, mais par suite des transvasements nécessités par les opérations, elle se trouvait ramenée à 11 volumes environ.

A. — Influence de la quantité d'eau oxygénée agissant sur le sang.

Dans cette série d'essais nous avons fait agir, sur 1 cc. de sang, des quantités d'eau oxygénée variant de 10 cc. à 250 cc. Pour le sang d'une même espèce animale nous avons observé quelques différences individuelles, mais ces différences ne sont pas considérables et ne changent pas l'allure générale du phénomène. Aussi nous bornerons-nous à indiquer, dans le tableau suivant, les résultats les plus typiques obtenus avec le sang de quatre espèces

animales. Nous avons donné, pour chacune des expériences, le *coefficient de décomposition* que nous désignons par la lettre K et qui représente le rapport entre la quantité d'oxygène dégagée dans un essai donné et la quantité totale que peut dégager la proportion d'eau oxygénée employée dans cet essai.

QUANTITÉS d'eau oxygénée à 11 vol., d'acidité 0,35 SO ⁴ H ² p. 1000.	QUANTITÉS D'OXYGÈNE DONNÉES PAR 1 CC. DE SANG DÉFIBRINÉ.							
	Homme.		Cheval.		Bœuf.		Mouton.	
	O ² .	K.	O ² .	K.	O ² .	K.	O ² .	K.
10 cc.....	»	»	»	»	»	»	109 ^{cc}	1
25 cc.....	»	»	»	»	275 ^{cc}	1	240	0,87
50 cc.....	560 ^{cc}	1	555 ^{cc}	1	450	0,82	105	0,19
75 cc.....	830	1	825	1	355	0,43	72	0,09
100 cc.....	960	0,87	830	0,75	270	0,24	67	0,06
150 cc.....	750	0,45	425	0,26	»	»	»	»
250 cc.....	630	0,24	360	0,13	185	0,07	62	0,02

NOTA. — Dans tous ces essais, nous avons constaté que lorsque la décomposition de l'eau oxygénée est incomplète ($K < 1$), le dégagement d'oxygène se continue plus ou moins longtemps après la décoloration du liquide.

Ces résultats montrent que :

Pour une espèce animale donnée, quand on fait agir des doses croissantes d'eau oxygénée sur 1 cc. de sang, la quantité d'oxygène dégagée augmente d'abord pour diminuer ensuite ;

La proportion d'eau oxygénée, pour laquelle le dégagement d'oxygène atteint son maximum, varie avec l'espèce animale ;

Le coefficient de décomposition, K, pour une même quantité d'eau oxygénée, varie également avec l'espèce animale.

En opérant avec le sang de chèvre et le sang de chien nous avons obtenu des résultats qui se rapprochent de ceux fournis par le sang de mouton.

B. — Influence exercée par la dilution du sang.

Pour étudier cette influence nous avons fait agir, sur une quantité déterminée (1) d'eau oxygénée, 1 cc. de sang d'une espèce

(1) La quantité, pour chaque espèce animale, a été choisie de manière que la décomposition ne fut pas complète avec le sang pur, afin de pouvoir observer une augmentation possible du dégagement gazeux.

animale donnée, soit pur, soit préalablement additionné d'une quantité variable d'eau.

QUANTITÉ D'EAU AJOUTÉE à 1 cc. de sang.	CHEVAL.	MOUTON.	CHIEN.
	Oxygène dégagé avec 175 cc. H ² O ² .	Oxygène dégagé avec 75 cc. H ² O ² .	Oxygène dégagé avec 50 cc. H ² O ² .
0 cc.....	410 ^{cc}	74 ^{cc}	78 ^{cc}
2 cc.....	202	23,5	36,5
10 cc.....	202	23,5	40
50 cc.....	160	31	73
200 cc.....	540	80	105

On voit d'abord que l'addition de 2 à 10 volumes d'eau à 1 cc. de sang diminue considérablement la quantité d'oxygène dégagé, comme d'ailleurs l'a déjà indiqué S. Cotton (1) pour le sang de l'homme et du bœuf. Mais le tableau précédent montre, en outre, que lorsqu'on augmente convenablement la dilution du sang, la quantité d'oxygène dégagé s'élève et peut même dépasser la quantité donnée par le sang pur.

C. — Influence exercée par la dilution de l'eau oxygénée.

Dans cette série d'expériences nous avons fait agir 1 cc. de sang défibriné sur de l'eau oxygénée préalablement additionnée d'une quantité variable d'eau (comme dans les essais précédents on employait de l'eau oxygénée à 11 vol. environ et d'acidité 0^{gr},35 SO⁴H² p. 1000).

CHEVAL.			MOUTON.			CHIEN.		
Eau ajoutée à 175 cc. H ² O ² .	Oxygène dégagé.	K.	Eau ajoutée à 75 cc. H ² O ² .	Oxygène dégagé.	K.	Eau ajoutée à 50 cc. H ² O ² .	Oxygène dégagé.	K.
0.....	403 ^{cc}	0,21	0.....	75 ^{cc}	0,09	0.....	78 ^{cc}	0,14
175 ^{cc} (1 ^{vol})....	1,000	0,52	130 ^{cc} (2 ^{vol})....	130	0,16	100 ^{cc} (2 ^{vol})....	143	0,26
350 ^{cc} (2 ^{vol})....	1,780	0,92	300 ^{cc} (4 ^{vol})....	210	0,25	200 ^{cc} (4 ^{vol})....	160	0,29
525 ^{cc} (3 ^{vol})....	1,928	1	600 ^{cc} (8 ^{vol})....	370	0,45	400 ^{cc} (8 ^{vol})....	165	0,30
700 ^{cc} (4 ^{vol})....	1,930	1	750 ^{cc} (10 ^{vol})...	505	0,61	750 ^{cc} (15 ^{vol})...	175	0,32
			1500 ^{cc} (20 ^{vol})...	615	0,74			

(1) Loc. cit.

Les résultats inscrits dans ce dernier tableau montrent que la dilution de l'eau oxygénée exerce également une influence très marquée sur la décomposition de cette eau par le sang. Toutes choses égales d'ailleurs, la quantité d'oxygène dégagé et le coefficient de décomposition K augmentent avec la dilution de l'eau oxygénée. On observe également que, à partir de la dilution à 2 volumes d'eau, la liqueur se décolore rapidement et que le dégagement gazeux, qui commence alors que la décoloration est complète, se fait lentement et se continue durant plusieurs heures.

Ce dégagement d'oxygène, se continuant après la décoloration du liquide et que nous avons observé, pour des conditions déterminées, dans les différentes séries d'expériences précédemment décrites, montre que, en dehors de l'hémoglobine et du fibrinogène (ou de son produit de transformation, la fibrine), le sang contient d'autres éléments actifs sur l'eau oxygénée. Au reste comme il résulte de nos observations, l'activité de ces principes est fortement influencée par l'acidité de l'eau oxygénée et par sa dilution. Nous avons effectué des recherches qui nous ont permis d'isoler ces principes actifs; ces recherches feront l'objet d'une publication ultérieure.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Société chimique de Paris. — Section de Lille.

SÉANCE DU 26 JUIN 1902.

Présidence de M. KOLB, président.

M. le Président rend compte des démarches qu'il a faites auprès du Conseil d'administration de la Société industrielle du Nord de France et du résultat heureux qu'elles ont eu puisque cette dernière Société met gracieusement à la disposition de la « section de Lille » un de ses locaux de réunion. La section adresse ses remerciements à M. Kolb pour sa bienveillante intervention et décide que le Secrétaire adressera une lettre de remerciements au Président de la Société industrielle.

Le Secrétaire donne lecture d'une lettre de M. Béhal, secrétaire de la Société chimique de Paris, par laquelle cette Société consent à échanger son Bulletin avec celui de la Société industrielle du Nord de la France.

M. LAMBLING a étudié l'action de l'isocyanate de phényle sur quelques oxyacides libres comme les acides glycolique, lactique, -oxybutyrique, α -oxyisobutyrique, phénylglycolique et benzilique; cette réaction donne généralement la phényluréthane de ces acides, leur anilide et la phényluréthane de ces anilides; en outre, la phényluréthane des acides se déshydrate spontanément dès sa formation et donne les lactames correspondantes.

M. BUISINE rappelle les résultats que M. Duclaux a obtenus en entraînant par la vapeur d'eau les acides organiques en solution aqueuse; l'auteur a abordé une question plus générale : l'extrac-

tion des acides organiques contenus dans l'eau qui provient de la fermentation des eaux de désuintage de la laine avec acidulation ultérieure ; il indique les résultats qu'il a obtenus et les courbes qui les résument quand on fait bouillir à volume décroissant une telle solution en recueillant par portions égales le liquide provenant de la distillation et de la condensation. M. Buisine décrit l'appareil qui lui a permis de résoudre industriellement le problème de cette séparation des acides gras volatils.

Société chimique de Paris. — Section de Lille.

SÉANCE DU 23 JUILLET 1902.

Présidence de M. BUISINE, vice-président.

Le Secrétaire donne lecture de la lettre de remerciements qu'il a envoyée au Président de la Société industrielle du Nord de la France en lui communiquant la lettre relative à l'échange des Bulletins.

M. SALLERIN rappelle le principe de la méthode de Folin pour le dosage de l'urée (hydrolyse par MgCl_2 fondu à 180°) et donne les résultats des expériences de contrôle qu'il a faites pour la comparer à la méthode Braunstein. Il en résulte que la méthode Folin est une des plus précises que l'on connaisse et des plus faciles à mettre en œuvre.

M. LAMBLING ajoute que cette méthode a en outre l'avantage, par son processus même, de faire connaître la dose d'ammoniaque contenue dans l'urine, donnée qui a une importance considérable.

M. LEMOULT décrit, pour prendre date, les premiers résultats qu'il a obtenus en faisant agir l'éthylate de sodium sec, dissous dans l'éther absolu, sur les dérivés mono ou polybromés des carbures gras ; ce réactif permet tantôt de remplacer un atome de Br par OC^2H_5 , tantôt d'enlever une molécule HBr , comme le ferait la potasse alcoolique, mais avec des rendements qui paraissent notablement supérieurs.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 177. — Etudes physico-chimiques sur la fonction acide oximidée (I). Conductibilité électrique des éthers oximido-cyanacétiques; par M. P.-Th. MULLER.

Parmi les nombreuses fonctions acides que nous offre la chimie organique nous avons choisi la fonction oximidée ou isonitrosée pour en faire l'objet de quelques études physico-chimiques. Le radical isonitrosé AzOH n'a qu'une acidité extrêmement faible quand il est uni à des groupements positifs, comme dans les oximes de la série grasse (1). Il ne présente d'ionisation à peu près mesurable par la conductibilité électrique que lorsque la molécule renferme en outre un radical négatif, comme dans l'isonitroso-acétone, l'acide éthylnitrolique etc., étudiés par M. Hantzsch et ses élèves (2).

Les corps dont nous nous occuperons d'abord sont des acides de la force de l'acide acétique, ainsi qu'il résulte de leur conductibilité; ce sont les éthers isonitroso-cyanacétiques



Ils doivent leurs propriétés acides à la présence simultanée des groupements CO et CAz.

Parmi les divers composés oximidés il n'y a, à ma connaissance, que l'acide violurique qui soit aussi acide que ces éthers cyanonitrosés.

La préparation des dérivés méthylé et éthylé a déjà été indiquée ailleurs (3).

Le dérivé propylé: $\begin{array}{c} \text{Az C-C-COO.CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^3 \\ || \\ \text{AzOH} \end{array}$ s'obtient de la même manière en parlant du cyanacétate de propyle que l'on

(1) TRÜBSBACH, *Zeit. physik Ch.*, (1895), t. 16, p. 708.

(2) Voir par ex. : HANTZSCH et BARTH, *D. ch. G.*, (1902), t. 35, p. 210.

(3) *Ann. Chim. Phys.* (7), (1894), t. 1, p. 507 et 524.

traite par l'azotite de soude et l'acide sulfurique étendu. Composé incolore, fondant à 106-107°, se laissant exactement titrer à la phtaléine.

Dosage d'azote. — 0,1876 de matière ont fourni 30 cc. d'azote humide à 13° sous pression corrigée de 737 mm., soit en centièmes: Az 18.23 (calculé 17.94).

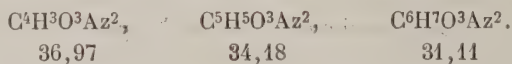
Conductibilité électrique des sels de soude, à la température de 25°.

v.	DÉRIVÉS					
	méthylé.		éthylé.		propylé.	
	μ .	μ_{∞} .	μ .	μ_{∞} .	μ .	μ_{∞} .
64.....	78,13	89,23	76,70	87,80	»	»
128.....	81,12	89,42	77,81	86,11	75,96	84,26
256.....	83,28	89,48	80,68	86,88	77,60	83,80
512.....	85,12	89,82	81,20	85,90	78,48	83,18
1024.....	85,60	89,10	82,91	86,41	79,45	82,95
Moyenne de μ_{∞} ...	»	89,41	»	86,62	»	83,55

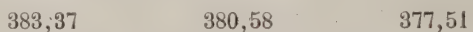
v indique le nombre de litres d'eau qui dissolvent 1 mol.-gr. du sel de soude anhydre,

μ est la conductivité moléculaire (en inverse d'ohm), μ_{∞} est la conductivité moléculaire pour une solution infiniment diluée, calculée d'après la règle d'Ostwald-Bredig, au moyen d'une formule que j'ai indiquée (1).

Calcul du μ_{∞} des acides. — Des μ_{∞} des sels de soude (89.41, 86.62, 83.55), retranchons la mobilité de l'ion Na qui est 52.44, à 25°, nous obtenons la mobilité des anions:



En y ajoutant la mobilité de l'ion H, soit 346.4, à 25°, nous avons les μ_{∞} des éthers nitrosés:



Les anions nitrosés qui renferment respectivement 12-15 et 18 atomes se placent à côté des anions butyrique, valériannique et

(1) Sur la loi de dilution des électrolytes (C. R., (1899), t. 128, p. 505.

caproïque dont le nombre d'atomes est respectivement 13,16 et 19, et les mobilités (en inverse d'ohm) 32,7, 30,7 et 29,2 (1).

On voit que la mobilité des anions nitrosés est un peu plus grande que celle des composés ordinaires carboxylés qui possèdent le même nombre d'atomes, mais les différences vont en diminuant à mesure que le nombre des atomes augmente.

Conductibilité des éthers nitrosés à la température de 25°.

v.	DÉRIVÉS								
	méthylé.			éthylé.			propylé.		
	μ .	100 m.	K.	μ .	100 m.	K.	μ .	100 m.	K.
32.....	41,88	3,40	0,00314	40,44	2,66	0,00228	»	»	»
64.....	46,56	4,33	0,00305	44,25	3,74	0,00228	14,49	3,76	0,00230
128.....	23,09	6,03	0,00303	20,44	5,29	0,00231	19,86	5,26	0,00228
256.....	31,87	8,33	0,00296	28,28	7,43	0,00233	28,03	7,43	0,00233
512.....	43,79	11,44	0,00288	39,74	10,44	0,00238	39,30	10,41	0,00236
1024.....	59,53	15,56	0,00280	53,44	14,04	0,00224	52,99	14,04	0,00223
Moyenne de K...	»	»	0,00315	»	»	0,00228	»	»	0,00230

v et μ ont le même sens que plus haut, 100 m représente le coefficient d'ionisation de l'acide multiplié par 100, et K est la constante d'affinité multipliée par 100.

Si l'on se rappelle que la constante K de l'acide acétique est 0,0018 on voit que nos dérivés oximidés ont une acidité un peu plus forte que celle de l'acide acétique. Le degré d'hydrolyse de leurs sels de soude est donc au plus égal à celui de l'acétate de soude, c'est-à-dire il est très faible.

On s'explique ainsi :

1° Que ces corps se laissent exactement titrer à la phthaléine;

2° Qu'il est possible de calculer la conductivité moléculaire infinie de leurs sels sodiques par la règle d'Ostwald-Bredig qui les caractérise comme des acides nettement monobasiques;

(1) BREDIG, *Zeit. physik. Ch.*, t. 13, p. 233. — Pour passer des anciennes unités Siemens à l'unité de résistance habituelle (l'ohm), je multiplie les nombres d'Ostwald et de Bredig par le rapport $\frac{0,002765}{0,002594}$; le numérateur est la conductivité d'une solution N/50 de KCl (KOHLRAUSCH et HOLBORN, *Leitvermögen*, etc., 1898, p. 204), le dénominateur représente la même grandeur en Siemens (OSTWALD, *Handbuch physik. chem. Messungen*, 1893, p. 273).

3° Que la cryoscopie de ces sels sodiques donne des résultats tout à fait normaux. Nous avons trouvé en effet que la solution 1/4 normale du sel de soude ($P = 3,82$, pour 100 d'eau) du dérivé éthylé possède un abaissement de $0^{\circ}92$, et celui du dérivé éthylé ($P = 4,211$) $0^{\circ}90$, ce qui donne respectivement pour l'abaissement moléculaire 36.12 et 35.13, nombres que l'on rencontre d'habitude pour les sels alcalins monobasiques.

En résumé d'après le résultat du travail précédent, nos éthers nitrosés se comportent comme des acides ordinaires carboxylés. Ils semblent normaux.

Les études qui suivent vont nous démontrer que nous avons affaire à des pseudo-acides.

(Institut chimique de l'Université de Nancy.)

N° 178. — Études physico-chimiques sur la fonction acide oximidée (II). Propriétés optiques des éthers oximidocyanacétiques; par M. P.-Th. MULLER.

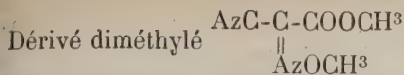
L'étude optique de ces composés isonitrosés promettait d'être intéressante à plus d'un titre. On pouvait en première ligne espérer résoudre définitivement le problème de la constitution de ces substances en comparant les données obtenues avec celles calculables à l'avance. Grâce aux travaux de M. Brühl nous connaissons, en effet, les modules optiques des corps cyanés et des corps isonitrosés (oximes) (1). Mais pouvait-on affirmer que les deux radicaux azotés unis dans la même molécule se comporteraient optiquement comme s'ils étaient seuls? Ne devait-on pas prévoir, au contraire, une exaltation mutuelle résultant de la rencontre de ces groupements que Brühl appelle optiquement actifs?

Pour éclairer la question nous nous sommes d'abord adressé non pas aux acides ou à leurs sels qu'il n'est possible d'étudier qu'en solution aqueuse, mais aux éthers composés diméthylé, diéthylé et aux deux éthers mixtes méthylé-éthylé qui sont liquides à la température ordinaire.

On a déjà décrit ailleurs la préparation et les propriétés et donné l'analyse des éthers diéthylé et méthylé-éthylé (2). Les nouveaux éthers, diméthylé et éthylé-méthylé se préparent exactement comme leur homologue et leur isomère, en partant respectivement du sel disodique et du sel d'argent.

(1) *Zeit. physik. Ch.*, (1895), t. 16, p. 516 et 521.

(2) *Ann. Chim. Phys.* (7), (1894), t. 1, p. 519 et 533.



Dosage d'azote. — 0^{gr},2436 de substance; 43 cc. d'azote humide à 22°, pression corr. 748^{mm},4 — soit en centièmes : Az, 19.59 (théorie 19.72).

L'éther éthylé-méthylé $\text{AzC}-\text{C}-\text{COOC}^2\text{H}^5$
 $\parallel$
 AzOCH^3 est une huile qui passe à 111-112° sous 17 mm.

Dosage d'azote. — 0^{gr},2620 de substance; 40^{cc},8 d'azote humide à 20°, pression corr. 744^{mm},1 — soit en centièmes : Az, 17.35 (théorie 17.95).

Voici les données optiques concernant ces éthers (tableaux I et II).

TABLEAU I.

	d_4^{20}	α .	D.	β .	γ .
$\text{AzC}-\text{C}-\text{COOCH}^3$ $\parallel$ AzOCH^3	1,1768	1,4551	1,4591	1,4693	1,4788
»	»	0,2306	0,2323	0,2368	0,2409
$\text{AzC}-\text{C}-\text{COOC}^2\text{H}^5$ $\parallel$ AzOC^2H^5	1,0818	1,4494	1,4530	1,4624	1,4710
»	»	0,2481	0,2499	0,2543	0,2584
$\text{AzC}-\text{C}-\text{COOCH}^3$ $\parallel$ AzOC^2H^5	1,1240	1,4538	1,4578	1,4677	1,4769
»	»	0,2409	0,2427	0,2472	0,2513
$\text{AzC}-\text{C}-\text{COOC}^2\text{H}^5$ $\parallel$ AzOCH^3	1,1255	1,4527	1,4565	1,4664	1,4753
»	»	0,2400	0,2417	0,2462	0,2503

Les densités d_4^{20} sont rapportées à l'eau à 4° et au vide, le pycnomètre étant plongé dans un thermostat à la température de 20°. Les expériences de réfraction ont été faites à la même température de 20°, avec l'appareil de Pulfrich; les indices sont pris par rapport à la raie D du sodium et aux raies α , β , γ de l'hydrogène; au-dessous de chaque indice n (par ex. 1,4591) figure immédiatement la réfraction spécifique $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ (par ex. 0,2323).

TABLEAU II.

	M_{α} .			M_D .			M_{β} .	M_{γ} .	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$.		
	Trouvé.	Calculé.	Différ.	Trouvé.	Calculé.	Différ.	Trouvé.		Trouvé.	Calculé.	Différ.
$\text{AzC}-\text{C}-\text{COOCH}^3$ AzOCH^3	32,75	31,06	1,69	32,99	31,34	1,65	33,63	34,21	1,46	0,86	0,60
$\text{AzC}-\text{C}-\text{COOC}^2\text{H}^5$ AzOC^2H^5	42,18	40,20	1,98	42,48	40,54	1,94	43,24	43,93	1,75	1,08	0,67
$\text{AzC}-\text{C}-\text{COOCH}^3$ AzOC^2H^5	37,57	35,63	1,94	37,86	35,94	1,92	38,56	39,21	1,64	0,97	0,67
$\text{AzC}-\text{C}-\text{COOC}^2\text{H}^5$ AzOCH^3	37,44	35,63	1,81	37,71	35,94	1,77	38,41	39,04	1,60	0,97	0,63

Le tableau II nous donne sous les rubriques M_{α} , M_D ... les réfractions moléculaires, ainsi que la dispersion moléculaire $M_{\gamma-\alpha}$, valeurs trouvées à l'aide des nombres du tableau I; il comprend aussi les valeurs calculées au moyen des modules.

Nous remarquerons d'abord que les quatre éthers sont bien, optiquement, des corps homologues; en comparant le dérivé diéthylé aux trois autres on trouve, par ex. pour la raie D et pour l'incrément CH^2 , une différence moyenne de 4,71 (théorie 4,60) et pour la dispersion 0,13 (théorie 0,11) (1).

En examinant les colonnes marquées « Différences » on voit que l'expérience fournit des nombres notablement plus grands que ceux qui résultent des modules de Brühl, et cela aussi bien pour la réfraction que pour la dispersion.

L'exagération prévue s'est donc produite. Nous allons la retrouver avec les acides libres (tableaux III et IV).

(1) D'une façon générale il vaut mieux, en ce qui concerne l'homologie, comparer entre elles les réfractions moléculaires relatives à la raie γ (théorie 4.68 pour CH^2), plutôt que les dispersions de Brühl, à cause de la petitesse de ces derniers nombres. Cette remarque se rapporte principalement aux solutions un peu étendues que nous allons bientôt rencontrer. Alors les erreurs inévitables auxquelles sont sujettes les mesures de réfraction déterminent souvent des erreurs relatives considérables dans les valeurs de la dispersion et, *a fortiori*, des différences de dispersion. Il suffit d'ailleurs, évidemment, de vérifier l'homologie à l'aide d'une seule réfraction, prise par exemple par rapport à la raie D.

TABLEAU III.

	p .	d_4^{20} .	N_{20} .	α .	D.	β .	γ .
$\text{AzC}-\text{C}-\text{COOCH}^3$ AzOH	3,1797	1,0072	0,2502	1,3354	1,3373	1,3415	1,3450
Id.....	»	»	»	0,2203	0,2228	0,2258	0,2334
Id.....	9,7496	1,0252	0,7785	1,3437	1,3457	1,3503	»
Id.....	»	»	»	0,2193	0,2214	0,2254	»
$\text{AzC}-\text{C}-\text{COOC}^2\text{H}^5$ AzOH	3,5160	1,0063	0,2492	1,3359	1,3377	1,3419	1,3455
Id.....	»	»	»	0,2312	0,2325	0,2362	0,2445

TABLEAU III bis (Acétoxime à 25°).

$\text{CH}^3-\text{C}-\text{CH}^3$ AzOH	1,8182	0,9969	0,2483	1,3330	1,3348	1,3389	1,3422
Id.....	»	»	»	0,2772	0,2783	0,2827	0,2888

Dans les tableaux III et III bis, p représente le poids du corps nitrosé qui est dissous dans 100 gr. de solution; N_{20} la normalité exacte de la liqueur à 20°, calculée à l'aide de la densité et de p . Les autres lettres ont la même signification que dans le tableau I. Toutes les données concernant l'acétoxime ont été obtenues à la température de 25°. On remarquera que les solutions sont sensiblement quart-normales; pour la première on a opéré à deux concentrations.

TABLEAU IV.

	M_α .			M_D .			M_β .	M_γ .	$M_\gamma - M_\alpha$.		
	Trouvé.	Calculé.	Diffé.	Trouvé.	Calculé.	Diffé.	Trouvé.	Trouvé.	Trouvé.	Calculé.	Diffé.
$\text{AzC}-\text{C}-\text{COOCH}^3$ AzOH	28,26	26,49	1,77	28,52	26,74	1,78	28,90	29,87	1,61	0,75	0,86
Id.....	28,09	26,49	1,60	28,33	26,74	1,59	28,85	»	»	»	»
$\text{AzC}-\text{C}-\text{COOC}^2\text{H}^5$ AzOH ...	32,83	31,06	1,77	33,02	31,34	1,68	33,54	34,71	1,88	0,86	1,02

TABLEAU IV bis (Acétoxime).

$\text{CH}^3-\text{C}-\text{CH}^3$ AzOH	20,24	20,27	négl.	20,32	20,36	négl.	20,64	21,08	0,84	0,64	0,20
--	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	------	------	------

On trouve dans les tableaux IV et IV bis les réfractions et la

dispersion moléculaires des éthers cyano-nitrosés et de l'acéto-xime.

Les deux acides sont optiquement homologues, comme il est aisé de le vérifier. Il est intéressant de constater qu'ils sont aussi en rapport d'homologie avec les éthers précédemment étudiés (tableau II); différences pour le groupe CH^2 et la raie D : 4,47 et 4,73 (théorie 4,60), et cependant nous avons ici des solutions aqueuses étendues, tandis que les éthers sont des liquides homogènes.

La concordance avec la théorie n'est, comme on le voit, pas meilleure que celle que les éthers nous ont donnée; les écarts sont du même ordre, en moyenne pour les éthers 1,82, pour les acides 1,73 (relativement à la raie D).

Ces divergences ne sauraient être imputées au dissolvant puisqu'elles sont les mêmes pour les acides dissous que pour les éthers homogènes. Nous avons du reste vérifié directement que l'acéto-xime, en solution aqueuse quart-normale, possède une réfraction et une dispersion absolument régulières (tableaux III *bis* et IV *bis*).

L'étude optique nous conduit à opter entre l'une ou l'autre des deux alternatives suivantes :

1° Ou bien nos dérivés nitroso-cyanés n'ont pas la constitution que nous leurs attribuons, c'est-à-dire ne renferment pas en même temps les radicaux CAz et AzOH ou AzOR. Il semble cependant que, d'après leur synthèse si simple à partir de l'acide azoteux et des éthers cyanacétiques, on ne puisse leur donner une autre formule que



2° Ou bien, et c'est cette conclusion que nous adopterons, les deux radicaux négatifs azotés CAz et AzO s'influencent mutuellement en exaltant leur pouvoir réfringent et leur pouvoir dispersif.

La double liaison entre le carbone et l'azote joue peut-être ici un certain rôle, ainsi qu'on l'a déjà observé dans d'autres cas (1).

Nous verrons dans un prochain mémoire que l'exagération optique des composés isonitrosés dépend de la nature plus ou moins négative des radicaux qui accompagnent le groupement AzOH.

(Institut chimique de l'Université de Nancy.)

(1) BRÜHL, *Jour. f. prakt. Ch.*, (1894), t. 50, p. 419. — A. HALLER et P.-Th. MÜLLER, *Comptes rendus*, (1899), t. 128, p. 1370.

179. — Etudes physico-chimiques sur la fonction acide oximidée (III). Sur les sels de soude des dérivés isonitrosés, nouvelle méthode de diagnose des pseudo-acides ; par M. P.-Th. MULLER.

Nous avons mesuré la réfraction des sels de soude des éthers onitrosocyanacétiques (1) pour voir si ces corps se comportent ce point de vue comme les sels alcalins des acides carboxylés.

Les deux tableaux suivants résument les expériences, les lettres α et β ont la même signification que dans les tableaux III et IV du mémoire précédent. Pour rendre les résultats tout à fait comparables à ceux des acides, on a pris également des solutions sensiblement quart normales. Le dérivé méthylé a aussi été étudié en solution à peu près $3/4$ normale, correspondant à la solution de même concentration de l'éther libre dont il provient.

La coloration jaune des solutions n'a pas permis de viser convenablement la ligne γ , ni par suite de déterminer la dispersion par rapport aux deux raies extrêmes de l'hydrogène.

	$p.$	d_4^{20}	N_{20}	$\alpha.$	D.	$\beta.$
AzC-C-COOCH^3 AzONa	3,6803	1,0149	0,2490	1,3377	1,3396	1,3441
.....	»	»	»	0,2106	0,2133	0,2196
d.....	10,869	1,0483	0,7596	1,3503	1,3527	»
.....	»	»	»	0,2084	0,2115	»
$\text{AzC-C-COOC}^2\text{H}^5$ AzONa	4,0317	1,0142	0,2493	1,3382	1,3401	1,3446
.....	»	»	»	0,2203	0,2227	0,2296

	M_{α}	$\Delta.$	M_{β}	$\Delta.$	M_{β}
AzC-C-COOCH^3 AzONa	31,59 (28,26)	3,33	31,99 (28,52)	3,47	32,94
d.....	31,26 (28,09)	3,17	31,73 (28,33)	3,40	»
$\text{AzC-C-COOC}^2\text{H}^5$ AzONa	36,12 (32,83)	3,29	36,53 (33,02)	3,51	37,65

(1) Voir le mémoire précédent.

Nous constatons d'abord, ce qui n'a rien de surprenant, que les deux sels de soude sont bien homologues l'un de l'autre, comme les acides dont ils dérivent ; la différence de réfraction relative à la raie D est 4,54 (théorie pour CH^2 , 4,60).

Considérons maintenant la neutralisation d'un acide RH par la soude :



En appliquant la règle des mélanges au système dissous, on aura pour la réfraction moléculaire (r. m.)

$$\begin{aligned} \text{r. m. RNa} - \text{r. m. RH} &= \text{r. m. NaOH} - \text{r. m. H}^2\text{O}, \\ &= \text{constante, } \Delta. \end{aligned}$$

La valeur de cette constante est comprise entre 1,5 et 1,7 (1).

En fait, pour un grand nombre d'acides de l'ordre de l'acide acétique on trouve le résultat prévu (en moyenne $\Delta = 1,64$) (2). Le raisonnement suppose nécessairement que le radical R ait la même structure dans l'acide et dans le sel de soude. S'il n'en est pas ainsi on doit s'attendre à trouver pour Δ des nombres notablement différents de 1,6. C'est ce que nous constatons pour nos dérivés ; la différence Δ atteint 3,47 et 3,51. Dans le tableau nous avons mis entre parenthèses la réfraction moléculaire de l'éther nitrosé libre.

MM. Le Blanc et Rohland ont trouvé que la différence Δ diminue et peut s'abaisser jusqu'à 0,75 quand les acides deviennent de plus en plus forts (acides trichloracétique, chlorhydrique, azotique) ; dans ce cas l'ionisation considérable de l'acide entre peut-être en jeu. Mais nous avons vu que nos acides oximides ont une constante d'affinité presque égale à celle de l'acide acétique ; l'ionisation est très faible et ne saurait d'ailleurs expliquer la valeur de Δ *plus grande* que 1,6.

Nous sommes ainsi amené à conclure que le radical R de l'acide nitrosé RH n'a pas la même constitution que l'anion du sel de soude. En d'autres termes, nos acides cyano-nitrosés sont des *pseudo-acides*, pour employer un mot créé par M. Hantzsch. Aux procédés indiqués par ce savant pour la caractérisation des pseudo-acides (3) nous pouvons ajouter la méthode optique qui s'applique

(1) Nous avons trouvé que la réfraction moléculaire de la soude pure NaOH est $M_D = 5,41$ (solut. 1/4 n.) et 5,21 (solut. 1/2 n.), pour l'eau on a $M_D = 3,71$; la différence est donc 1,70 ou 1,50.

(2) LE BLANC et ROHLAND, *Zeit. physik. Ch.*, (1896), t. 19, p. 264.

(3) *D. ch. G.*, (1902), t. 35, p. 210, 226 et 1001.

ès que les corps sont assez solubles pour qu'on puisse en faire des solutions à peu près décimes et suffisamment transparentes.

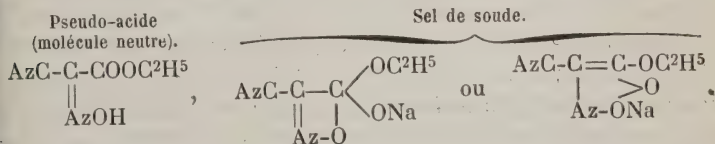
En résumé, si l'on trouve entre la réfraction moléculaire du sel de soude et la réfraction moléculaire de l'acide une différence dépassant environ trois unités, on a le droit de conclure que l'acide et le sel n'ont pas la même constitution.

M. Hantzsch a déjà caractérisé la pseudo-acidité d'un certain nombre de molécules renfermant le groupement isonitrosé (1), mais sauf l'acide violurique, ces acides sont très faibles. Nous comptons publier sous peu des mesures physico-chimiques relatives à toute une série d'acides nitrosés et en tirer la confirmation des résultats obtenus aujourd'hui.

Constitution possible des sels de soude des acides cyano-nitrosés. — Les sels de soude dont il s'agit sont jaunes à l'état solide et en dissolution; les acides cristallisés sont incolores, leurs solutions sont très légèrement teintées de jaune. Ces faits sont faciles à interpréter : la couleur jaune des sels dissous est celle de leur anion; celui-ci existe aussi dans l'acide dissous, mais seulement en proportion du coefficient d'ionisation qui est assez faible, comme nous l'avons démontré par la conductibilité électrique; la majeure partie de l'acide dissous est formée de molécules neutres incolores.

La couleur jaune de l'ion plaide aussi en faveur d'un changement de constitution, sans que le fait soit d'ailleurs probant.

Une chaîne fermée rendrait le mieux compte de la couleur (2), et l'on pourrait essayer de représenter par exemple la molécule de l'éther oximidocyanacétique et de son sel de soude par les schémas suivants (3) :



La première formule est certaine; nous ne connaissons pas de méthode permettant de choisir entre les deux formules du sel de soude, ou d'autres que l'on pourrait imaginer; la première contient un carbone asymétrique; mais les tentatives de dédoublement ont échoué jusqu'ici.

(1) Récapitulation (*D. ch. G.*, (1902), t. 35, p. 225).

(2) Voir par ex. : VORLAENDER, *Lieb. Ann.*, (1902), t. 320, p. 118.

(3) Voir HANTSCH, *D. ch. G.*, (1902), t. 32, p. 3102; t. 35, p. 237.

Il est curieux de constater que nos connaissances actuelles ne permettent de prévoir la réfraction ni du dérivé oximidé, ni du sel de soude, et que cependant les mesures optiques accusent avec une extrême netteté la différence de constitution de ces corps.

(Institut chimique de l'Université de Nancy.)

N° 180. — Sur la précipitation du chlorure et du bromure cuivriques par l'acide sulfurique; par M. Georges VIARD.

Un excès d'acide sulfurique concentré donne avec une solution de chlorure cuivrique un précipité jaune brun de chlorure anhydre, avec une solution de bromure cuivrique un précipité noir de bromure anhydre. Les mêmes précipités se produisent en ajoutant un excès d'acide sulfurique à un sel cuivrique quelconque mélangé soit de chlorure, soit de bromure alcalin. Les traités récents d'analyse sont muets sur cette réaction qui avait cependant été signalée il y a bien longtemps, d'une façon très sommaire, il est vrai. Le *Traité de Gmelin* (1844) mentionne la précipitation du chlorure cuivrique par un excès d'acide sulfurique et H. Rose dans son *Analyse qualitative* (1859) indique, aux caractères des chlorures et bromures ces précipités de chlorure ou de bromure cuivriques. Le but du présent travail est de préciser les conditions de cette précipitation.

Chlorure cuivrique. — L'acide sulfurique ajouté en grand excès à la solution dégage quelques bulles d'acide chlorhydrique pendant que le mélange s'échauffe fortement, mais la quantité de chlorure ainsi décomposée est minime et presque tout le sel dissous se précipité à l'état de chlorure anhydre jaune brun. La proportion de chlorure décomposé est naturellement plus faible encore si on ajoute l'acide peu à peu, de façon à éviter l'élévation de température; il ne reste alors que très peu de cuivre en dissolution: en versant goutte à goutte 2 volumes d'acide sulfurique dans 1 volume d'une solution de chlorure à 1/10 entouré d'eau froide, une fois le précipité bien déposé, le liquide clair ne contenait plus par gramme que 0^{mg},65 de cuivre. Aussi cette précipitation par un excès d'acide sulfurique est-elle un caractère assez sensible du chlorure cuivrique; une solution à 1/100 donne après quelques instants un précipité jaune appréciable.

Quand l'acide sulfurique n'est pas en suffisant excès, c'est le chlorure hydraté vert $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ qui se précipite; il faut que la liqueur, à la température de 15°, contienne plus de 68,4 0/0 de son poids de SO_4H_2 pour que l'on ait du chlorure anhydre.

L'action déshydratante de SO^4H^2 varie d'ailleurs avec la température et dans le même sens que celle-ci. Aussi, quand on précipite une solution de chlorure cuivrique par SO^4H^2 en quantité telle que la teneur de cet acide soit inférieure, mais pas de beaucoup, à 68,4 0/0, on observe, au moment où on verse SO^4H^2 , la précipitation de chlorure anhydre jaune et ce n'est qu'après refroidissement que ce chlorure anhydre se transforme en chlorure vert hydraté que l'on peut retransformer en chlorure anhydre en chauffant modérément la liqueur. Le passage du sel anhydre au sel hydraté par refroidissement après qu'on a versé l'acide sulfurique, se fait d'autant plus lentement qu'on est plus près de la limite 68,4. Aussi faut-il abandonner longtemps le mélange à la température de 15° avant de savoir si, dans l'état d'équilibre, c'est le sel jaune ou le sel vert qui persiste. Ainsi pour un mélange dont la teneur en SO^4H^2 était 68,1, les cristaux verts ont apparu en petite quantité au-dessus du sel jaune au bout de 1 jour et ont toujours été en augmentant aux dépens du sel jaune; mais ce n'est qu'au bout de 13 jours que tout était transformé en chlorure hydraté vert.

Il semblerait donc à première vue que l'acide sulfurique n'attaque pas à froid le chlorure de cuivre, et cela est dit dans les traités de Gmelin, Dammer, etc. Cette affirmation est trop absolue : il y a une attaque qui s'arrête vraisemblablement quand la teneur du liquide en HCl atteint une certaine valeur déterminée pour une teneur donnée en SO^4H^2 et d'ailleurs toujours très faible. Si on enlève cet HCl en faisant barboter de l'air (ou encore CO^2) dans le mélange, l'attaque continue jusqu'à destruction complète du chlorure. On peut suivre cette action en faisant passer l'air au sortir du mélange dans une solution de nitrate d'argent et on constate ainsi qu'elle est très lente : pour obtenir la réaction complète d'un mélange de 2 volumes de SO^4H^2 avec 1 volume de chlorure à 1/10, il a fallu faire passer environ une bulle par seconde pendant une douzaine d'heures; le liquide restant, exempt de chlore, ne contenait que peu de cuivre en solution; la presque totalité de ce métal formait un dépôt blanc verdâtre répondant sensiblement à la formule $\text{SO}^4\text{Cu} + \text{H}^2\text{O}$. Si on arrête le courant d'air après n'avoir décomposé que partiellement le chlorure et si, après avoir laissé le précipité se déposer, on précipite par un excès de AzO^3Ag une prise d'essai du liquide clair, on recueille un poids de chlorure d'argent qui reste à peu près le même pour un même poids de liquide, que la décomposition soit peu ou très avancée.

Il va sans dire que, pour éliminer HCl au fur et à mesure de sa

mise en liberté, au lieu de faire passer de l'air, on peut placer le mélange dans le vide au-dessus de potasse caustique; on arrive ainsi au bout de quelques jours à la destruction complète du chlorure. Pour la même raison, le mélange abandonné dans un vase ouvert se transforme peu à peu en sulfate tandis que, dans un flacon fermé, le précipité de chlorure anhydre subsiste indéfiniment.

Le chlorure cuivrique est donc, en somme, attaquable à froid, mais faiblement par l'acide sulfurique et il l'est encore assez peu même à chaud. Si on chauffe graduellement la bouillie jaune obtenue en versant un grand excès de SO^4H^2 dans du chlorure cuivrique, elle se dissout complètement en même temps qu'il se dégage quelques bulles de HCl ; mais la quantité de chlorure ainsi décomposé est faible si on cesse de chauffer aussitôt la dissolution effectuée et, par refroidissement, le chlorure non décomposé dissous à chaud se reprécipite. On peut le redissoudre en chauffant à nouveau et on peut répéter ces alternatives de dissolution et de reprécipitation un assez grand nombre de fois avant que le chlorure soit entièrement décomposé.

Le chlorure anhydre précipité par SO^4H^2 se présente au microscope en très petits cristaux jaunes; en laissant refroidir lentement la dissolution verte de CuCl^2 dans SO^4H^2 , elle dépose des cristaux arborescents beaucoup plus volumineux, mais assez mal formés. Cette cristallisation du chlorure anhydre dans l'acide sulfurique montre combien est faible, même à chaud, l'attaque par cet acide.

Comme préparation du chlorure cuivrique anhydre, plusieurs auteurs classiques (*Dictionnaire de Würtz, Traité de Schützenberger*) indiquent le chauffage du chlorure hydraté à 200° ; il n'est nullement nécessaire de chauffer aussi fort. Ce sel se déshydrate très rapidement à 100° et même lentement dans le vide sec à la température ordinaire, ainsi que cela a été indiqué jadis par Vogel et vérifié en 1889 par M. Sabatier (*Bull. Soc. chim.*).

La déshydratation du chlorure hydraté se produit encore quand on le met en contact avec de l'acide acétique bien exempt d'eau.

Bromure cuivrique. — Un excès d'acide sulfurique le précipite de sa solution; mais ce précipité consiste toujours en bromure anhydre noir et jamais en bromure hydraté. Ce résultat était à prévoir, M. Sabatier ayant montré (*Bull. Soc. chim.*, 1894) que le bromure hydraté vert ne se forme que difficilement et est peu stable.

La réaction est encore plus sensible que pour le chlorure : une solution de CuBr^2 à 1/200 donne avec un excès de SO^4H^2 un abondant précipité noir; une solution à 1/1000 donne encore après

refroidissement un léger précipité noir en suspension dans un liquide lilas pâle, coloration due vraisemblablement à une trace de ce bromhydrate de bromure cuivrique qui est devenu entre les mains de M. Sabatier et de M. Denigès un réactif si sensible des sels de cuivre.

Cette grande insolubilité du bromure cuivrique dans une liqueur très chargée de SO^4H^2 permet une précipitation presque complète : en ajoutant à 1 volume de CuBr^2 à 1/10, 2 volumes de SO^4H^2 , le liquide incolore qui surmonte le précipité noir est exempt de cuivre et ne contient qu'une quantité inappréciable de HBr .

Le bromure cuivrique est cependant, lui aussi, attaquable à froid par SO^4H^2 , mais avec une extrême lenteur ; en faisant passer de l'air dans le mélange, il entraîne HBr qu'on peut arrêter par une solution de AzO^3Ag ; mais la quantité de AgBr ainsi produite est très faible même pour un temps très long et en admettant que la vitesse d'attaque reste constante alors qu'elle doit évidemment diminuer, il faudrait dans un mélange de 5 cc. de CuBr^2 à 1/10 et de 10 cc. de SO^4H^2 faire passer 1 bulle environ par seconde pendant 1,800 heures pour obtenir une décomposition complète.

Même à chaud, l'attaque par SO^4H^2 est assez faible : on peut en chauffant le précipité noir avec un excès suffisant de SO^4H^2 le redissoudre totalement en ne dégageant que peu de HBr ; on obtient ainsi un liquide faiblement coloré en jaune qui reprécipite du bromure noir par refroidissement.

Application à l'analyse qualitative. — Les réactions précédentes fournissent un moyen commode pour distinguer les chlorures des bromures. H. Rose qui l'a indiqué le premier ajoutait du sulfate de cuivre au sel à caractériser, puis un excès d'acide sulfurique ; mais l'échauffement considérable qui se produit alors tend plutôt à diminuer la sensibilité de la réaction d'après ce qui a été dit sur la solubilité de CuCl^2 et de CuBr^2 dans l'acide sulfurique chaud. Il me paraît bien préférable de préparer d'avance un mélange de 1 volume de sulfate de cuivre à 1/10 avec 10 volumes de SO^4H^2 . Avec ce grand excès d'acide on a une déshydratation énergique et en outre on évite l'inconvénient de voir une notable partie du sulfate de cuivre se déposer au bout de peu de temps. En versant sur ce mélange quelques gouttes du sel à reconnaître, on a un précipité jaune si c'est un chlorure, noir si c'est un bromure. On peut ainsi caractériser une solution de KCl à 1/100 ou de KBr à 1/200.

Ces précipités se produisent également quand on verse sur ce réactif quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'acide brom-

hydrique; ces acides déplacent donc ici l'acide sulfurique du sulfate de cuivre, comme dans les expériences classiques de M. A. Colson (*C. R.*, t. 124, p. 81) où HCl gazeux décompose SO^4Cu anhydre.

La réaction du mélange d'acide sulfurique et de sulfate de cuivre peut donc rendre d'utiles services; mais il est indispensable d'observer qu'il est des cas où elle est en défaut. Si on est en présence d'un nitrate en suffisant excès les précipités n'apparaissent pas ou disparaissent aussitôt formés. Si on a affaire à des chlorures ou bromures de cadmium, de mercure ou d'étain (au minimum), au lieu d'avoir des précipités jaunes ou noirs, on obtient des précipités blancs. C'est que les sels en question sont précipités, eux aussi, de leurs solutions par un excès d'acide sulfurique, précipitation dont l'étude fera l'objet d'un prochain mémoire.

(Travail fait au laboratoire de M. G. Lemoine,
à l'École Polytechnique.)

N° 181. — Sur la précipitation des chlorures et bromures de cadmium, de mercure et d'étain par l'acide sulfurique; par M. Georges VIARD.

L'acide sulfurique en grand excès précipite de leurs solutions les chlorures et bromures de cadmium, de mercure et d'étain (au minimum). Pour cette raison, le mélange de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique en excès qui donne en général un précipité jaune avec les chlorures, noir avec les bromures, ne fournit avec les sels cités plus haut que des précipités blancs.

Chlorure de cadmium. — Un grand excès de SO^4H^2 le précipite de sa solution et la réaction est encore plus sensible que pour le chlorure de cuivre : une solution de chlorure de Cd à 1/200^e donne immédiatement un précipité blanc et une solution à 1/500^e se trouble au bout de quelques minutes. Avec un excès suffisant d'acide, la précipitation du cadmium peut être à peu près complète : en versant 2 vol. d'acide dans 1 vol. de chlorure à 1/10^e, le liquide séparé du précipité par filtration sur du coton de verre ne contenait par gramme que 0^{mg},14 de cadmium, c'est-à-dire moins de 1/7000^e.

Le chlorure de cadmium est attaquant à froid par SO^4H^2 mais plus faiblement encore que le chlorure de cuivre. En faisant passer de l'air dans le mélange, cet air entraîne de petites quantités de HCl qui, recueillies dans du nitrate d'argent, font connaître la quantité de chlorure qui a été décomposée. L'expérience comparative suivante montre que l'attaque est d'autant plus lente que

SO^4H^2 est en moindre excès : on a fait passer le même courant l'air (environ 1 bulle par seconde) pendant 24 heures dans une série de 3 mélanges suivis chacun d'un flacon de nitrate d'argent et contenant respectivement pour 20 cc. de chlorure de Cd à 1/10^e, 10, 20 et 40 cc. de SO^4H^2 ce qui correspond en chiffres ronds à des teneurs de 46, 64 et 75 0/0 en SO^4H^2 . Les poids de chlorure d'argent recueillis ont été respectivement 14^{mgr},5, 138^{mgr},5 et 425^{mgr},5 correspondant à la décomposition de $\frac{5,5}{1000}$, $\frac{52,8}{1000}$ et $\frac{162,4}{1000}$

du chlorure de cadmium mis en expérience. Ainsi pour une teneur de 75 0/0 en SO^4H^2 l'attaque est environ 3 fois plus rapide que pour 64 0/0 et environ 30 fois plus rapide que pour 46 0/0.

Suivant qu'on précipite à la température ordinaire une solution de chlorure de cadmium par un excès plus ou moins grand d'acide sulfurique, on obtient soit le chlorure anhydre, soit le monohydrate $\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ils se distinguent nettement au microscope : le chlorure anhydre constitue de petits cristaux grenus, le monohydrate de fines aiguilles. Il n'est guère possible d'avoir des analyses concordant exactement avec les chiffres théoriques pour ces corps très difficiles à débarrasser de la liqueur où ils se sont formés : les plaques poreuses n'absorbent que très lentement ces liquides très chargés d'acide sulfurique et, pendant ce temps, une fraction du chlorure est attaquée par l'acide. L'essorage à la trompe qui permet d'enlever rapidement au monohydrate la majeure partie de l'eau-mère avant d'employer les plaques poreuses, est très désavantageux dans le cas du chlorure anhydre pour lequel cet essorage exige plusieurs heures ; il vaut mieux, pour ce dernier, n'employer que des plaques poreuses plusieurs fois renouvelées. Bref quoiqu'on fasse, le corps à analyser retient toujours un peu de la liqueur acide. On en a tenu compte en dosant SO^4H^2 dans le précipité. Comme on a déterminé d'autre part la teneur du liquide clair en SO^4H^2 , le poids de liquide retenu se trouve ainsi déterminé. On n'a plus qu'à le retrancher du poids analysé, car l'analyse du liquide montre que les poids de chlore et de cadmium contenus dans la petite quantité de liquide retenu sont absolument négligeables. Dans le précipité, le chlore et le cadmium ont été dosés à l'état de AgCl et de SO^4Cd . C'est ainsi qu'ont été obtenus les résultats suivants :

I. — Précipité fourni par 1 vol. de chlorure à 1/10 et 1/2 vol. de SO^4H^2 .

Dosage de Cl. — Poids analysé 336^{mgr},5. Poids de liquide retenu 7^{mgr},8.

Poids de AgCl 464^{mgr},4.

Dosage de Cd. — Poids analysé 1175 mgr. Poids de liquide retenu 27^{mgr}, 2.
Poids de SO⁴Cd 1190 mgr.

	Trouvé.	Calculé pour CdCl ² + H ² O.
Cl	34.94	35.32
Cd.....	55.82	55.72

II. — Précipité fourni par 1 vol. de chlorure à 1/10 et 1 vol. de SO⁴H².

Dosage de Cl. — Poids analysé 224^{mgr}, 5. Poids de liquide retenu 8^{mgr}, 3.
Poids de AgCl 306^{mgr}, 5.

	Trouvé.	Calculé pour CdCl ² + H ² O.
Cl	35.05	35.32

III. — Précipité fourni par 1 vol. de chlorure à 1/18 et 3/2 vol. de SO⁴H².

Dosage de Cl. — Poids analysé 443 mgr. Poids de liquide retenu 21^{mgr}, 9.
Poids de AgCl 638^{mgr}, 7.

Dosage de Cd. — Poids analysé 263^{mgr}, 5. Poids de liquide retenu 13 mgr.
Poids de SO⁴Cd 284 mgr.

	Trouvé.	Calculé pour CdCl ² .
Cl.....	37.52	38.79
Cd.....	61.05	61.21

Le précipité III formé dans une liqueur très chargée de SO⁴H² (70,6 0/0) présente un déficit considérable en chlore. C'est que, pendant qu'on débarrasse le précipité de la majeure partie de l'acide, celui-ci a le temps de mettre en liberté une quantité notable de HCl. Le déficit est beaucoup moindre pour les n^{os} I et II qui, formés dans des liqueurs moins chargées d'acide (46,3 et 63,5 0/0), ont été beaucoup moins attaqués ainsi qu'on l'a vu plus haut.

Ainsi donc quand l'acide sulfurique n'est pas en assez grand excès pour précipiter du chlorure anhydre, on obtient, non pas le sel ordinaire du commerce CdCl² + 2 H²O mais le monohydrate CdCl² + H²O. Pickering (*Chem. Soc.*, 1887) a montré que ce monohydrate se produit en faisant cristalliser à chaud la solution aqueuse. J'ai observé qu'il se produit aussi quand on expose à l'air le dihydrate qui alors s'effleurit rapidement en devenant du monohydrate. Inversement du chlorure anhydre abandonné à l'air absorbe de la vapeur d'eau jusqu'à ce qu'il soit devenu du monohydrate. Enfin le monohydrate placé dans le vide sec à la température ordinaire se transforme à la longue en chlorure anhydre.

Bromure de cadmium. — Le bromure est, comme le chlorure, précipité de sa solution par un excès d'acide sulfurique, mais le

précipité consiste toujours en bromure anhydre tandis que le sel ordinaire est $\text{CdBr}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$. L'acide sulfurique à froid n'attaque pas du tout ce bromure; de l'air passant pendant plusieurs heures dans le mélange ne donne aucun précipité dans AzO^3Ag . Aussi le dosage du brome concorde-t'il mieux avec la formule que celui du chlore.

I. — Précipité fourni par 1 vol. de bromure à 1/10 et 1/2 vol. de SO^4H^2 .

Dosage de Br. — Poids analysé 532^{mgr}, 3. Poids de liquide retenu 19 mgr.

Poids de AgBr 708^{mgr}, 6.

	Trouvé.	Calculé pour CdBr^2 .
Br.....	58.75	58.82

II. — Précipité fourni par 1 vol. de bromure à 1/10 et 1 vol. de SO^4H^2 .

Dosage de Br. — Poids analysé 495^{mgr}, 5. Poids de liquide retenu 14 mgr.

Poids de AgBr 662^{mgr}, 5.

Dosage de Cd. — Poids analysé 524 mgr. Poids de liquide retenu 14^{mgr}, 9.

Poids de SO^4Cd 388^{mgr}, 3.

	Trouvé.	Calculé pour CdBr^2 .
Br.....	58.55	58.82
Cd.....	41.07	41.18

La précipitation par SO^4H^2 en excès est un caractère très sensible du bromure de cadmium. Une solution à 1/800^e donne encore un précipité appréciable. Cette grande insolubilité dans une liqueur très chargée de SO^4H^2 permet, comme pour le chlorure, une précipitation presque complète du cadmium.

Un mélange de 1 vol. de sulfate de cadmium à 1/40^e avec 10 vol. de SO^4H^2 constitue donc un réactif relativement sensible aux chlorures et des bromures donnant un précipité avec KCl à 1/400^e et KBr à 1/500^e; mais les deux précipités étant blancs, la réaction ne peut servir à distinguer les chlorures des bromures.

Chlorure et bromure mercuriques. — Le chlorure mercurique est précipité de sa solution par un excès d'acide sulfurique (1) et, à cet excès est suffisant, il ne reste que fort peu de mercure en solution : avec 2 vol. d'acide pour 1 vol. d'une solution saturée vers 20°, le liquide clair surnageant ne contenait plus par gramme que 1^{mgr}, 03 de mercure. Le précipité consiste toujours en chlorure

(1) Divers et Shimidzu (*Chem. Soc.*, 1886) avaient déjà observé que l'addition d'acide sulfurique précipite le chlorure mercurique de sa solution dans l'acide sulfureux. On voit qu'il en est de même en l'absence d'acide sulfureux.

anhydre. Ce sel est, comme on le sait, complètement inattaquable à froid par l'acide sulfurique : de l'air passant pendant plusieurs heures dans le mélange ne donne aucun précipité dans une solution de nitrate d'argent.

Le bromure mercurique, aussi inattaquable à froid que le chlorure par l'acide sulfurique, est également précipité de sa solution par un excès de cet acide. Le précipité est peu abondant, le bromure mercurique étant très peu soluble dans l'eau froide.

Chlorure et bromure stanneux. — La réaction fournie par un mélange de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique en excès est encore en défaut avec les chlorure et bromure stanneux qui donnent avec ce réactif, au lieu d'un précipité jaune ou noir, un précipité blanc-jaunâtre ou blanc violacé devenant presque aussitôt blanc. C'est que d'une part SO_4H^2 précipite les chlorure et bromure stanneux de leurs dissolutions et que, d'autre part, ceux-ci ramènent à l'état de chlorure ou de bromure cuivreux blanc le chlorure ou le bromure cuivrique qui avait pu d'abord se former.

(Travail fait au laboratoire de M. G. Lemoine,
à l'École Polytechnique.)

N° 182. — Perfectionnements dans l'emploi de l'appareil de Marsh; par M. Armand GAUTIER.

Pour la recherche des très faibles quantités d'arsenic dans les substances animales ou végétales, j'ai donné une méthode qui permet de faire passer, sans aucune perte, la totalité de ce métal-loïde à l'état d'acide arsenique qu'on verse, mélangé d'acide sulfurique, dans l'appareil de Marsh (1).

Quant à cet appareil lui-même, lorsqu'il s'agit de s'en servir pour mettre en évidence quelques centièmes et surtout quelques millièmes de milligrammes d'arsenic, il est nécessaire, dans son maniement, de suivre une technique très précise.

a) La première règle, c'est de ne verser dans l'appareil que des liqueurs entièrement incolores et exemptes de tout mélange de substances nitreuses, sulfurées ou sulfonées. On n'y arrive jamais en se bornant à détruire la matière organique par la méthode nitrosulfurique que j'ai indiquée, même avec addition de permanganate, puis versant dans l'appareil de Marsh le produit total de l'attaque (2). A procéder ainsi, il y a de très grands incon-

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 8, p. 384; *Comptes rendus*, t. 129, p. 936 et t. 134, p. 1398.

(2) Voir *Journ. de Ph. et de Ch.*, 6^e série, t. 14, p. 241.

vénients, ne fût-ce que l'extension des liqueurs. Il faut de toute nécessité, séparer l'arsenic de la liqueur primitive d'attaque, à l'état de sulfure impur qu'on redissout, après dépôt et filtration, par digestion dans le carbonate d'ammoniaque au 20°. Le résidu sec de cette solution est ensuite oxydé totalement à chaud par de l'acide sulfurique où l'on fait arriver de l'acide nitrique goutte à goutte jusqu'à ce que la liqueur ne se recoloré plus, lorsqu'on la porte à la température d'ébullition de l'acide sulfurique. On peut alors, après refroidissement, l'étendre d'eau et la verser dans l'appareil de Marsh.

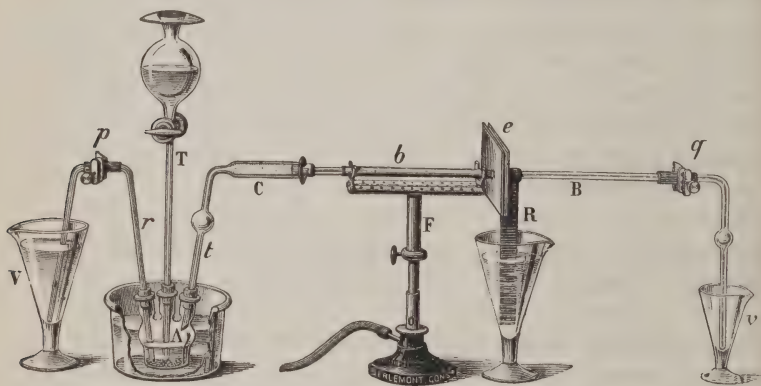
b) La seconde précaution importante pour la recherche des traces d'arsenic consiste à ne pas laisser pénétrer des sels de cuivre dans l'appareil. J'ai depuis longtemps établi qu'en présence de zinc, ils forment, avec une partie de l'arsenic un arseniure de cuivre qui ne se transforme plus alors que très difficilement en hydrogène arsenié et qui échappe ainsi aux recherches. On évite l'introduction de cuivre pouvant provenir des organes où il existe très souvent, même à l'état naturel, en traitant les sulfures bien lavés, obtenus en liqueur très acide, au moyen de carbonate d'ammoniaque en liqueur étendue et tiède, ainsi que je viens de dire. Mais l'on doit surtout éviter de verser dans l'appareil de Marsh, comme on le fait encore assez souvent, une goutte de sulfate de cuivre en solution dans le but de déterminer l'attaque du zinc pur par l'acide étendu. En agissant ainsi, de l'arsenic est toujours retenu dans l'appareil et perdu. Pour exciter la formation de l'hydrogène, ou doit remplacer le cuivre par une goutte de chlorure platinique au 30°, que l'on ajoute, dès le début.

c) La troisième condition importante, dans la recherche des traces d'arsenic, celle sur laquelle M. G. Bertrand a surtout appelé l'attention, c'est que les gaz qui sortent de l'appareil de Marsh soient à la fois secs et parfaitement exempts d'oxygène. S'ils sont humides, l'anneau d'arsenic est disséminé, grenu, quelquefois peu ou pas visible. Pour sécher ces gaz M. G. Bertrand les fait passer sur une couche de coton préalablement porté à l'étuve à 120°. Il arrête suffisamment l'humidité.

Quant à l'oxygène qui pourrait rester dans l'appareil, au lieu de le priver d'air, comme on l'a fait jusqu'ici, grâce au dégagement suffisamment prolongé d'hydrogène, M. G. Bertrand commence par entraîner tout l'air de l'appareil par un courant continu d'acide carbonique pur. Je crois que cette précaution ne purge pas sensiblement l'appareil mieux que ne le fait l'hydrogène lui-même, et

l'acide carbonique peut toujours contenir un peu d'oxygène. J'emploie, pour mon compte, le dispositif suivant :

Dans un flacon A à trois tubulures (fig. ci-contre) de 80 cc. de capacité environ et placé dans un cristalliseur rempli d'eau, on introduit 20 gr. de zinc pur grenailé. On assujettit au flacon A les trois tubes *r*, T et *t* par de bons bouchons de liège neufs. Le tube central T servira à verser la liqueur acide arsenicale. L'extrémité inférieure de ce tube central est très légèrement échancrée par le bas et touche le fond du flacon A. Ce tube T porte en haut une boule et un robinet de verre. Le tube latéral *r* pénètre aussi jusqu'au fond du flacon; il est relié, par un caoutchouc à pince *p*, à un tube courbé plongeant dans le verre vide V de 100 cc. de



capacité environ. Le troisième tube *t* sert au dégagement de l'hydrogène. Une petite boule est soufflée sur sa branche verticale. L'extrémité inférieure de ce tube est taillée en biseau; elle dépasse à peine le bouchon. La partie horizontale est renflée et reçoit, sur une largeur de 10 cm. environ, une bourre de coton bien sec C, un peu tassée. Le tube *t*C est uni par un bouchon de liège au tube semi-capillaire horizontal *b* qui passe au-dessus de la rampe à gaz F destinée à chauffer au rouge naissant, sur une largeur de 12 à 15 cm., les gaz qui sortiront de l'appareil. Ce tube est lui-même lié, par un caoutchouc désulfuré portant une pince *q*, au tube courbé à angle droit qui termine l'appareil; sa branche verticale plonge dans le verre *v* contenant 1 à 2 cc. d'acide sulfurique. Le tube horizontal semi-capillaire *bq* en verre peu fusible est entouré de clinquant sur tout le parcours correspondant à la rampe à gaz F. Immédiatement après avoir quitté la rampe à gaz qui doit le chauffer, ce tube traverse deux pièces métalliques

mobiles. Le premier *e*, est un léger écran formé de deux feuilles de clinquant; il est destiné à protéger la partie extérieure de ce tube contre le rayonnement du foyer F. L'autre pièce est un petit curseur de laiton R qu'on avance vers l'écran *e* presque à le toucher, curseur formé d'un tube de 6 à 7 mm. de long, soudé par en bas à une lame épaisse du même métal, trempant dans un verre rempli d'eau ou de glace pilée.

Pour se servir de cet appareil, toutes les pièces en étant bien fixées, et le flacon A baignant dans l'eau froide, on ouvre les pinces *p* et *q*; on remplit entièrement d'eau distillée le flacon A, puis fermant la pince *q*, on verse par le tube à robinet T de l'acide sulfurique étendu de 6 vol. d'eau, et refroidi, mêlé d'une goutte de chlorure platine au 30°. Le dégagement d'hydrogène commence aussitôt. Ce gaz refoule l'eau par le tube *rp* dans le verre V. On ferme alors la pince *p*, on ouvre *q* et on laisse un instant l'hydrogène se dégager et barbotter à travers l'acide sulfurique du verre *v*. L'appareil étant alors entièrement privé d'air, on allume la rampe F et on introduit dans la boule du tube central T la solution suspecte de contenir l'arsenic. On ouvre ensuite légèrement le robinet T, de façon à laisser la liqueur acide pénétrer lentement dans le flacon A. En général, 2 heures sont nécessaires pour y introduire la totalité de cette liqueur, et 2 heures encore pour y faire pénétrer les liqueurs acides du lavage formé d'acide sulfurique étendu d'abord au 10°, puis au 6° et refroidi. Lorsqu'il s'agit de millièmes de milligramme l'opération doit être poursuivie durant 4 à 5 heures. La vitesse de dégagement des gaz en *v*, à travers l'acide sulfurique, guide l'opérateur et permet de ne jamais laisser pénétrer d'air dans l'appareil.

Quant à l'écran *e* et au curseur R, leur rôle consiste à refroidir le tube semi-capillaire *bq* aussitôt qu'il quitte la rampe à gaz. Le curseur R formé d'un tube de cuivre muni d'un appendice assez épais trempant dans l'eau froide ou glacée, a pour effet de condenser sur une faible étendue l'arsenic en vapeurs très diluées qui sortent de l'appareil, vapeurs qui, sans cette précaution, s'étendraient en un anneau souvent imperceptible, surtout si ces gaz sont humides. Grâce à cette pièce métallique, on obtient sur la largeur du curseur des anneaux continus de 6 à 7 mm. de long, bien homogènes et bien visibles, avec 1/500 et même 1/1000 de milligramme d'arsenic.

Ainsi modifié, l'appareil de Marsh est un instrument parfait pour ces recherches délicates. On peut aisément le conduire, modérer, ou hâter et suivre la rapidité du dégagement gazeux grâce aux

bulles qui traversent l'acide sulfurique du verre terminal *v*. L'appareil n'est pas sujet aux rentrées d'air, ni à l'obturation du tube *b* par fusion de son extrémité effilée où la flamme de l'hydrogène servait seule jusqu'ici de guide. Enfin, on n'est plus exposé à la dispersion, à la désagrégation et à l'oxydation de l'anneau, autant de causes qui, lorsque les quantités d'arsenic cherché sont inférieures au 100^e de milligramme, et même plus, peuvent le faire complètement disparaître.

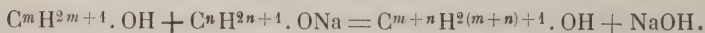
N° 183. — Condensation de l'alcool éthylique avec l'alcool œnanthylique; synthèse de l'alcool nonylique normal; par M. Marcel GUERBET.

Dans plusieurs communications antérieures (1), j'ai montré que les alcools primaires, chauffés au-dessus de 220° avec leurs dérivés sodés, donnent naissance à d'autres alcools deux fois plus condensés, suivant la réaction :

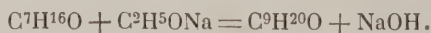


Il se produit une molécule de soude qui, réagissant sur les alcools présents dans le mélange, les transforme partiellement en acides correspondants.

Il était à prévoir qu'une réaction analogue se produirait entre les alcools et les dérivés sodés d'autres alcools; elle se produit en effet et peut être formulée d'une manière générale :



En particulier, si l'on chauffe l'alcool œnanthylique avec l'éthylate de sodium, il se produit de l'alcool nonylique normal suivant la réaction :



Pour effectuer cette réaction, j'ai fait dissoudre du sodium dans un mélange d'alcools œnanthylique et éthylique, en prenant un grand excès de ce dernier. Or, il résulte des recherches de M. de Forcrand (2), que les divers alcools primaires dégagent une quantité de chaleur à peu près constante en se combinant avec le sodium. En faisant réagir ce métal sur le mélange des alcools

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 21, p. 487; t. 25, p. 100; t. 27, p. 578, 581, 584 et 803.

(2) *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 2, p. 456.

éthylrique et œnanthylique, on doit donc obtenir un mélange des deux alcoolates, et il était permis de penser, qu'en chauffant un tel mélange en présence des alcools correspondants, on pouvait obtenir au moins quatre alcools différents : 1° de l'alcool butylique normal $C^4H^{10}O$ par la condensation de deux molécules d'alcool éthylrique ; 2° de l'alcool diœnanthylique $C^{14}H^{30}O$ par la soudure de deux molécules d'alcool œnanthylique ; 3° de l'alcool nonylique normal par l'élimination d'une molécule d'eau entre le groupement fonctionnel de l'alcool œnanthylique et le groupe méthyle de l'alcool éthylrique ; 4° enfin, des alcools nonyliques formés par élimination d'eau aux dépens du groupement fonctionnel de l'alcool éthylrique et de l'un des groupements carbonés de l'alcool œnanthylique.



En réalité, on obtient surtout l'alcool nonylique normal. Remarquons que cette réaction permet de *passer d'un alcool à son homologue supérieur, plus riche que lui de deux atomes de carbone.*

On réalise cette synthèse en chauffant en tubes scellés, à 230°, un mélange obtenu en dissolvant 1^{sr},20 de sodium dans 8 gr. d'alcool œnanthylique et 10 gr. d'alcool éthylrique.

On opère exactement comme il a été dit pour la préparation de l'alcool dipropylique (1). Il se forme de l'éthylène, de l'hydrogène, des acides acétique et œnanthylique et enfin des alcools que la distillation fractionnée permet de séparer.

Les alcools mis en réaction restent inaltérés pour la plus grande partie ; ils distillent avant 175°. On obtient ensuite, en partant de 200 gr. d'alcool œnanthylique et après quatre rectifications à la colonne Le Bel-Henninger, 4 gr. de liquide distillant entre 175° et 190°, puis 20 gr. entre 190° et 215°. A partir de cette température, le thermomètre monte très rapidement jusqu'à 240°, tandis que quelques gouttes seulement passent à la distillation ; enfin, il reste 1 gr. de résidu, formé sans doute d'alcool diœnanthylique $C^{14}H^{30}O$.

La fraction 190-215° est rectifiée de nouveau et l'on sépare enfin 8 gr. d'un alcool bouillant à 212-214° (corr.), qui présente la composition de l'alcool nonylique normal $C^9H^{20}O$.

Analyse. — Matière, 0^{sr},2653 et 0^{sr},2465 — trouvé : C, 74.81 et 74.54 ; H, 13.80 et 13.72 — calculé : C, 75.00 ; H, 13.50.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 27, p. 581.

Cet alcool se solidifie à -20° et ne fond plus alors qu'à -10° ; sa densité à 0° est 0,8391; or, l'alcool nonylique normal a pour densité, à 0° , 0,8415; solidifié, il fond à -5° , puis entre en ébullition à $213^{\circ},5$ (corr.).

Afin de compléter l'identification, j'ai préparé l'acide correspondant à l'alcool que j'avais obtenu, en chauffant celui-ci à 230° avec de la potasse caustique; puis j'ai transformé l'acide en chlorure par le trichlorure de phosphore, enfin le chlorure en amide au moyen de l'ammoniaque. L'amide, purifié par cristallisation dans l'alcool, fondait à $90-92^{\circ}$, alors que l'acide pélargonique provenant de l'alcool nonylique normal fournit un amide fondant à $92-93^{\circ}$.

C'est donc bien l'alcool nonylique normal qui s'est formé dans la condensation des alcools éthylique et œnanthylique.

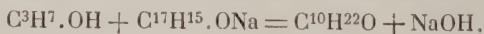
Il y a lieu de remarquer que *l'élimination de l'eau, produite dans cette condensation, s'est faite aux dépens de la fonction alcoolique de l'alcool le plus riche en carbone.*

N° 184. — Condensation de l'alcool œnanthylique avec l'alcool propylique; synthèse du méthyl-8-nonyl-9; par M. Marcel GUERBET.

L'opération, conduite comme dans le cas précédent et effectuée sur 100 gr. d'alcool œnanthylique et 250 gr. d'alcool propylique, a fourni 18 gr. d'un alcool bouillant à $221-223^{\circ}$ (corr.), répondant à la formule $C^{10}H^{22}O$.

Analyse. — Matière, $0^{gr},2750$ et $0^{gr},2552$ — trouvé : C, 75.7 et 75.8; H, 14.2 et 14.0 — calculé : C, 76.0; H, 13.9.

Cet alcool a pris naissance dans la réaction :



En même temps que lui, il s'est fait à peu près autant d'alcool dipropylique $C^6H^{14}O$.

L'alcool décyclique formé est un liquide incolore, huileux; sa densité est, à 0° , 0,8457 et, à 15° , 0,8333.

Son éther acétique, liquide incolore huileux, à odeur faible de citron, bout à $238-240^{\circ}$; il a pour densité à 0° , 0,8812 et, à 15° , 0,8705.

Chauffé à 250° avec la potasse récemment fondue, l'alcool décyclique se transforme en acide correspondant $C^{10}H^{20}O^2$.

Analyse. — Matière, $0^{gr},2831$ et $0^{gr},2792$ — trouvé : C, 69.5 et 69.6; H, 11.7 et 11.8 — calculé : 69.7 et 11.6.

Cet *acide décylrique* est un liquide huileux, incolore, à odeur de suif, bouillant à 261-265° (corr.), son amide cristallise dans l'alcool en belles aiguilles prismatiques, groupées en étoiles, fondant à 76°.

Constitution de l'acide décylrique. — Pour établir la constitution de cet acide, je l'ai oxydé par le mélange chromique en agitant, d'abord à la température ordinaire, un mélange de 15 gr. de cet acide avec 63 gr. de bichromate de potasse, 90 gr. d'acide sulfurique et 750 gr. d'eau. Après 10 jours d'agitation, l'huile surnageante est décantée et traitée par une solution de carbonate de soude qui, en dissolvant les acides, permet de séparer un liquide neutre insoluble. La solution alcaline est alors acidulée par l'acide sulfurique pour en séparer les acides, qui sont ajoutés au mélange chromique ayant déjà servi. On poursuit ensuite l'oxydation en faisant bouillir à reflux le mélange pendant 24 heures; on constate qu'il se dégage de l'*acide carbonique*. Enfin, on détruit l'acide chromique par l'hydrogène sulfuré et l'on distille.

La liqueur aqueuse distillée tient en dissolution les acides solubles formés dans l'oxydation; elle est surnagée par les acides insolubles, mélangés d'une petite quantité de composés neutres, que l'on sépare, comme il est dit plus haut, et que l'on joint à ceux déjà séparés.

L'oxydation, ainsi conduite en deux phases, permet d'isoler 3^{gr},50 de ces composés neutres, premiers produits de la destruction de l'acide décylrique. On les agite avec le bisulfite de soude auquel ils se combinent presque en totalité; on essore sur la porcelaine poreuse les cristaux formés, on les lave à l'éther et on les décompose en les distillant avec une solution de carbonate de soude. On peut isoler ainsi une acétone, qui répond à la formule $C^9H^{18}O$.

Analyse. — Matière, 0^{gr},1991 et 0^{gr},2412 — trouvé : C, 75.6 et 75.5; H, 12.7 et 12.9 — calculé : C, 76.0; H, 12.7.

La semicarbazone de cette acétone fond à 118°, ce qui l'identifie avec la *méthylheptylétone* décrite récemment par M. Thomas (1).

La séparation des divers acides, produits dans l'oxydation de l'acide décylrique, a été faite suivant la méthode de Liebig (saturations fractionnées suivies de distillations); chaque fraction a été ensuite saturée par l'eau de baryte; puis on a précipité le baryte en excès par l'acide carbonique, enfin, après filtration et évaporation de chacune des solutions, on a dosé le baryum dans les sels

(1) *D. ch. G.*, 1901, p. 3.

de baryte obtenus. Les résultats de ces analyses sont consignés dans le tableau suivant :

Poids de baryum pour 100 gr. de sel.

Fractions : Acides solubles.

1	31.65	Caprylate	32.38
2	32.80	Cœnanthylate	34.68
3	34.50	Caproate	37.33
4	35.72	Valérate	40.41

Acides insolubles.

1 (a, 36.75; b, 51.40)	42.91	Butyrate	44.05
2	52.20	Acétate	53.73

Le sel de baryte de l'acide insoluble n° 1 renfermait 42.91 0/0 de baryum ; il semblait donc formé d'un mélange de valérate et de butyrate ; comme l'acide correspondant n'avait pas l'odeur des acides valérique ou butyrique, j'ai fractionné de nouveau et j'ai obtenu les fractions 1 a et 1 b du tableau.

Les chiffres de ce tableau montrent nettement que l'oxydation de l'acide décylrique a fourni *les acides acétique, œnanthylique et caprylique*. Comme d'autre part, on a constaté la formation de l'*acide carbonique* et de la *méthylheptylcétone*, on peut attribuer à l'acide décylrique obtenu la constitution suivante :



et à l'alcool correspondant la formule :



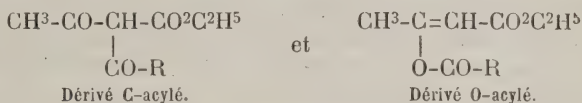
Remarquons que la condensation de l'alcool œnanthylique avec l'alcool propylique, qui a donné naissance à cet alcool décylrique, s'est faite par l'élimination d'une molécule d'eau aux dépens de l'oxyhydrile de l'alcool œnanthylique, c'est-à-dire *aux dépens du groupement fonctionnel de l'alcool le plus riche en carbone*, comme cela s'était déjà produit dans la synthèse de l'alcool nonylique.

**N° 185. — Action des chlorures des acides gras
sur les dérivés sodés des éthers acétylacétiques ;
par MM. L. BOUVEAULT et A. BONGERT.**

Quoique l'éther acétylacétique soit fourni par l'industrie à des prix modérés et qu'il ait été l'objet d'un nombre colossal de recherches, il est assez rarement employé comme matière pre-

mière pour la préparation de produits organiques peu compliqués. Nous nous sommes proposé de préparer, par l'action de chlorures d'acides sur les éthers acétylacétiques sodés, leurs dérivés C-acylés, dans l'espoir d'obtenir, par dédoublement subséquent de ces derniers, des acétones, des β -dicétones et des éthers β -cétoniques nouveaux.

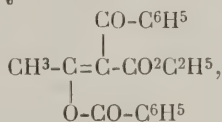
L'action des chlorures d'acide sur les éthers sodacétylacétiques, entamée dès 1868, n'a été élucidée qu'en 1894 par un travail de MM. L. Claisen et W. Zedel (1). Ce long retard vient de ce qu'il y avait à vaincre deux difficultés : 1° il fallait trouver le moyen de préparer le sodacétylacétate d'éthyle dans un milieu incapable de réagir sur le chlorure d'acide employé ; 2° il se fait dans la réaction, non pas un, mais deux dérivés acylés isomères, ayant pour constitutions respectives



Le premier est doué de propriétés nettement acides, tandis que le second est neutre.

La première tentative est due à M. E. Lippmann (2) qui fit réagir les chlorures d'acides sur le produit brut brut de l'action du sodium sur l'acétate d'éthyle ; il n'obtint que l'éther éthylique correspondant au chlorure d'acide employé et de l'éther acétylacétique. Les expériences de Wislicenus (3) et de M. Mixter (4) ont conduit à des résultats analogues.

Le premier résultat positif fut obtenu par M. J. Bonné (5). Il obtint un mélange de deux dérivés monobenzoylés et sans doute aussi du dérivé dibenzoylé.



et ne sut pas les séparer.

(1) L. CLAISEN et W. ZEDEL, *Lieb. Ann.*, t. **272**, p. 164; *Bull. Soc. chim.* (3), t. **12**, p. 132.

(2) E. LIPPMANN, *Sitzungsber. der K. K. Acad. Wiss.*, t. **38**, p. 308; *Jahresber.*, p. 510; *Bull. Soc. chim.* (2), t. **12**; *Zeit. phys. Ch.*, p. 28; *Chem. Centralblatt*, t. **373**.

(3) WISLICENUS, *Lieb. Ann.*, t. **149**, p. 208; *Bull. Soc. chim.*, t. **13**, p. 149.

(4) MIXTER, *D. ch. G.*, t. **7**, p. 499; *Bull. Soc. chim.*, t. **22**, p. 279.

(5) J. BONNÉ, *D. ch. G.*, t. **7**, p. 689; *Lieb. Ann.*, t. **187**, p. 1; *Bull. Soc. chim.*, t. **22**, p. 459, et t. **29**, p. 155.

M. Elion (1), qui vient ensuite, imagina un procédé assez ingénieux pour préparer le dérivé sodé de l'éther acétylacétique. Il agita sa solution dans l'éther absolu avec de la soude caustique, fondue et pulvérisée en excès. En employant une quantité suffisante d'éther, on dissout le dérivé sodé, tandis que la soude en excès reste insoluble. On décante alors la solution éthérée claire dans laquelle on fait tomber peu à peu le chlorure d'acide. En partant du chlorure d'acétyle, M. Elion obtint ainsi un mélange des deux dérivés acétylés, d'où il réussit en passant par son sel sodique, à extraire le C-diacétylacétate d'éthyle à l'état de pureté. Il a reconnu que son sel de sodium est scindé par l'eau en acétylacétate d'éthyle et acétate de sodium.

M. James (2), peu de temps après, a trouvé le moyen de préparer le dérivé sodé qui, depuis, a été adopté par tout le monde et qui consiste simplement à traiter le sodium divisé par l'acétylacétate dissous dans l'éther anhydre. Il a préparé ainsi un mélange des deux dérivés acétylés, très riche en C-diacétylacétate d'éthyle, mais il ne sut pas le débarrasser de son isomère. En revanche, il prépara à l'état de pureté ses sels de cuivre et de nickel. Il obtint par le même procédé le benzoylacétate et son sel de cuivre.

M. H. von Pechmann (3) put préparer des dérivés acylés de l'éther acétylacétique au moyen du procédé Schotten et Baumann, c'est-à-dire en traitant par les chlorures ou les anhydrides d'acides l'éther acétylacétique dissous dans la soude étendue. Ce procédé qui ne s'applique que dans la série aromatique lui permit d'obtenir à l'état de pureté les dérivés C-acylés en les séparant de leurs isomères O-acylés, mais il prit ces derniers pour des dérivés diacylés.

M. J.-U. Nef (4) aggrava en la confirmant l'erreur de M. von Pechmann et avança de plus que l'éther chlorocarbonique fournit ainsi un dérivé disubstitué. Or, la réaction de l'éther chlorocarbonique avait déjà été faite par plusieurs auteurs qui n'avaient jamais obtenu que des composés monosubstitués. M. L. Ehrlich (5) et MM. Conrad et Guthzeit (6) avaient fait du produit qui prend

(1) ELION, *R. tr. ch. P.-B.*, t. 2, p. 33 et 202, et t. 3, p. 248; *Bull. Soc. chim.*, t. 41, p. 185, et t. 44, p. 523.

(2) JAMES, *Lieb. Ann.*, t. 226, p. 202; *Bull. Soc. chim.*, t. 45, p. 98.

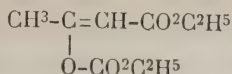
(3) H. VON PECHMANN, *D. ch. G.*, t. 25, p. 410 et 1040; *Bull. Soc. chim.* (3) t. 8, p. 762 et 956.

(4) J. U. NEF, *Lieb. Ann.*, t. 266, p. 101; *Bull. Soc. chim.* (3), t. 10, p. 226.

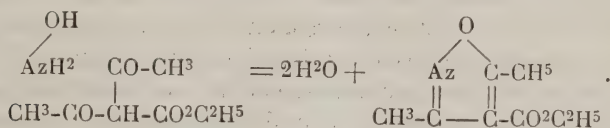
(5) L. EHRLICH, *D. ch. G.*, t. 7, p. 892; *Bull. Soc. chim.*, t. 22, p. 460.

(6) CONRAD et GUTHZEIT, *Lieb. Ann.*, t. 214, p. 35.

naissance l'acétomalonate d'éthyle (dérivé C-acylé), plus tard, M. A. Michael (1) en fit, au contraire, le dérivé O-acylé.



M. Claisen (2) établit qu'il se forme l'un et l'autre et démontra que le second n'est pas, comme le croyait M. Nef, un dérivé bisubstitué. Remarquant de plus que le chlorocarbonate d'éthyle est une sorte de chlorure d'acide, il songea que ces derniers pouvaient se comporter comme le chlorocarbonate d'éthyle. Il fit alors voir avec M. W. Zedel (3) que le chlorure d'acétyle donne naissance à deux composés, l'un soluble dans la soude et beaucoup plus abondant et l'autre insoluble, et que ce dernier, au lieu d'être un dérivé disubstitué est isomère du premier. Ils constatèrent de plus que le premier, le diacétylacétate d'éthyle, se comporte avec l'hydroxylamine à la manière des β -dicétones en formant un isoxazol



Malheureusement, leur procédé de séparation des deux isomères donne de mauvais rendements.

Peu de temps après, MM. Claisen et E. Haase (4) trouvèrent qu'on obtient le dérivé O-acylé exempt de son isomère et avec un bon rendement en traitant l'éther acétylacétique par le chlorure d'acétyle en présence de pyridine anhydre, par conséquent sans passer par l'intermédiaire du sel de sodium. A la suite de ce travail, on savait préparer à l'état de pureté les deux dérivés acylés isomères de l'acide acétylacétique, le dérivé O-acylé avec un bon rendement à l'aide de la pyridine, mais le dérivé C-acétylé avec un mauvais rendement, parce qu'il fallait passer pour l'avoir pur par l'intermédiaire du sel de cuivre ou de sodium. La recherche n'avait ailleurs porté que sur les chlorures d'acétyle et de benzoyle et

(1) A. MICHAEL, *Bull. Soc. chim.*, t. 4, p. 689; *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 37, p. 469.

(2) CLAISEN, *D. ch. G.*, t. 25, p. 1760; *Bull. Soc. chim.* (3), t. 10, p. 28.

(3) CLAISEN et ZEDEL, *Lieb. Ann.*, t. 277, p. 164; *Bull. Soc. chim.* (3), t. 12, p. 132.

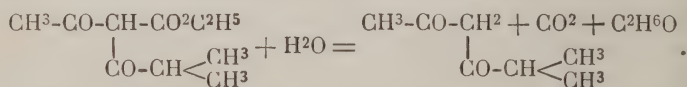
(4) CLAISEN et HAASE, *D. ch. G.*, t. 33, p. 1242; *Bull. Soc. chim.* (3), t. 24, p. 780.

sur l'éther chlorocarbonique ; on ne savait rien sur les propriétés ni les dédoublements des dérivés O-acylés, sinon qu'ils sont insolubles dans la soude et ont un point d'ébullition un peu plus élevé que celui de leurs isomères : quant à ceux-ci, leurs propriétés acides étaient connues et confirmées par quelques sels, leurs propriétés dicétoniques, mises en évidence par l'action de l'hydroxylamine, établissaient leur constitution.

Enfin, on savait que le sel de sodium du diacétylacétate d'éthyle se dédouble aisément en acétate de sodium et en acétylacétate d'éthyle.

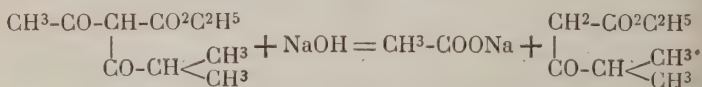
L'idée d'étudier ces deux nouvelles fonctions sur les dérivés fournis par le chlorure d'acétyle était très malheureuse et a dû certainement retarder l'achèvement de cette question. En effet, les dédoublements quelconques de l'un ou l'autre des deux isomères donnent toujours de l'acide acétique et il est impossible de savoir si cet acide provient de l'acétyle de l'éther acétylacétique ou du chlorure d'acétyle qu'on a fait réagir ensuite. L'un de nous (1) a remédié à cet inconvénient en remplaçant le chlorure d'acétyle par un autre chlorure d'acide gras, en l'espèce, le chlorure d'isobutyryle. Il a séparé les deux isomères au moyen de l'eau de baryte qui a sur la soude l'avantage de ne pas dédoubler à froid l'isomère qu'elle dissout et il a étudié les dédoublements du C-isobutyrylacétylacétate d'éthyle.

Il a trouvé que, chauffé avec de l'eau à 140°, cet éther se dédouble en acide carbonique, alcool et isobutyrylacétone.



Il est à remarquer que M. H. Elion (2) avait essayé le dédoublement sur le diacétylacétate d'éthyle et n'avait pas trouvé d'acétylacétone.

Il a trouvé également que le sel de sodium du même C-isobutyrylacétylacétate d'éthyle chauffé à l'ébullition en solution aqueuse se dédouble très nettement suivant l'équation

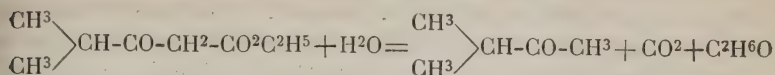


La réaction inverse qui donnerait de l'isobutyrate de sodium et

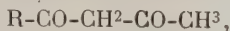
(1) BOUVEAULT, *Comptes rendus*, t. 131, p. 45.

(2) H. ELION, *R. tr. ch. P.-B.*, t. 3. p. 245; *Bull. Soc. chim.*, t. 44, p. 523.

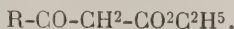
de l'acétylacétate d'éthyle ne se fait aucunement, mais une partie de l'isobutyrylacétate d'éthyle est dédoublé à son tour suivant l'équation :



Comme ces dédoublements sont très nets, il en résulte une méthode très générale et très commode pour obtenir les dicétones.



et les éthers β -cétoniques



Au moment où ce travail a paru, on ne connaissait qu'une méthode de synthèse des β -dicétones, due à M. Claisen (1) qui consiste à faire réagir en présence de sodium ou d'éthylate sec, l'acétate d'éthyle sur les méthylcétones, ou les éthers des acides gras sur l'acétone ordinaire.

Quant aux éthers β -cétoniques de la série grasse de la forme $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, aucun n'était connu; la réaction qui a donné l'éther acétylacétique n'ayant pu être généralisée (2).

Depuis la publication de la note de M. Bouveault, M. Blaise (3) a indiqué un très intéressant procédé général de préparation des éthers β -cétoniques basé sur un principe entièrement différent et MM. Moureu et Delange (4) ont donné aussi une méthode de synthèse de β -dicétones.

Nous avons pu faire réagir les divers chlorures d'acides aliphatiques sur les deux sodacétylacétates de méthyle et d'éthyle dans de bonnes conditions, et séparer sans aucune perte les deux dérivés acylés qui prennent naissance. Nous avons ainsi obtenu des quantités de produits appartenant à ces deux séries d'isomères suffisantes pour pouvoir étudier leurs réactions et leurs dédoublements. Nous donnerons quelques détails sur le mode opératoire que nous avons suivi et qui tend à obtenir la proportion la plus forte possible de dérivé C-acylé aux dépens de son isomère, le procédé de MM. Claisen et Haase permettant d'obtenir avec d'excellents rendements le dérivé o.-acylé.

(1) L. CLAISEN, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 1, p. 496.

(2) J. BÖSEKEN, *R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, p. 161; *Bull. Soc. chim.* (3), t. 15, p. 1223.

(3) BLAISE, *Comptes rendus*, t. 132, p. 279.

(4) MOUREU et DELANGE, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 25, p. 302.

Préparation du sodacétylacétate. — Dans un ballon bien sec, d'un litre environ, contenant 350 à 400 gr. d'éther bien anhydre, on fait tomber 12 gr. de sodium en fil, en évitant que celui-ci ne soit aggloméré en pelotons. Puis on y verse en une fois une demi-molécule d'acétylacétate de méthyle ou d'éthyle soigneusement rectifié. On adapte aussitôt le ballon à un bouchon muni de deux trous traversés par un puissant réfrigérant ascendant et par un tube à brôme, tous deux bien secs. La réaction devient immédiatement très vive, déterminant tout d'abord une ébullition énergique du mélange pour devenir régulière quelques minutes après. A mesure que le sodium disparaît, le dérivé sodé qui a pris naissance, étant presque insoluble dans l'éther, se précipite et forme une bouillie blanche, qui va s'épaississant au fur et à mesure de la transformation. Aussi est-il bon, au bout d'une heure, d'agiter de temps à autre le mélange. Lorsqu'il n'y a plus de sodium, la réaction est terminée et le mélange est prêt à être traité par le chlorure d'acide.

Action du chlorure d'acide sur le dérivé sodé. — On laisse tomber peu à peu au moyen du tube à brôme une demi-molécule du chlorure d'acide en ayant soin d'agiter le mélange à chaque addition jusqu'au moment où l'éther commence à bouillir. Une fois cette ébullition provoquée, on la maintient par une addition convenable de chlorure. Lorsque ce dernier est entièrement introduit et que l'ébullition commence à s'arrêter, on place le tout sur un bain-marie et l'on fait bouillir l'éther jusqu'à ce qu'un essai ne donne plus de réaction acide sensible au papier de tournesol préalablement mouillé. On laisse refroidir, on agite avec l'eau, on épuise la solution aqueuse à l'éther, on lave bien les éthers réunis, d'abord à l'eau, puis à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique et on chasse enfin l'éther au bain-marie.

Séparation des deux dérivés acylés isomères. — Le résidu de la distillation de l'éther est formé d'un peu d'éther acétylacétique inaltéré et du mélange des deux dérivés C et O-acylés, mélange que la distillation est impuissante à séparer. La séparation doit donc être faite par un procédé chimique : nous nous sommes servis des agents alcalins faibles qui dissolvent le dérivé C-acylé en laissant son isomère. Nous avons de plus constaté que l'agent alcalin à employer dépend du chlorure d'acide qui est entré en combinaison. Quand ce chlorure d'acide est d'un faible poids moléculaire le dérivé C-acylé se dissout aisément dans les agents alcalins faibles et est rapidement altéré par les alcalis caustiques même étendus ; quand le poids moléculaire du chlorure d'acide

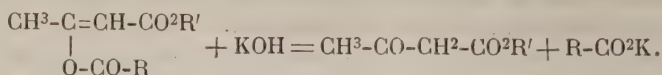
s'élève, par exemple à partir du chlorure de caproyle normal, les propriétés acides du dérivé C-acylé s'atténuent beaucoup; il ne se dissout plus sensiblement que dans les alcalis caustiques qui, à froid et étendus, sont sans action sur lui.

Dérivés des chlorures d'acides à faible poids moléculaire. — L'emploi de la baryte caustique, préconisé par l'un de nous (*C.R.*, t. 131, p. 45), permet d'obtenir des dérivés C-acylés très purs, mais exige l'emploi d'énormes quantités de dissolvant; de plus leur forte proportion de dérivé C-acylé reste dissous dans son isomère. On travaille plus commodément en remplaçant l'eau de baryte par une solution saturée de carbonate de sodium, mais il faut avoir soin de filtrer sur du papier les solutions alcalines jusqu'à ce qu'elles soient tout à fait claires.

Le procédé de choix consiste à agiter fortement le mélange avec une solution saturée de carbonate de potassium. Il se fait un dépôt abondant de cristaux que l'on reconnaît constitués par du bicarbonate de potassium, et l'on remarque que le liquide débarrassé de ces cristaux est formé de trois couches que l'on sépare. La couche inférieure est une solution d'un mélange de carbonate et de bicarbonate de potassium, ayant dissous une quantité insignifiante de dérivé C-acylé; la couche intermédiaire est formée de sel de potassium du dérivé C-acylé. Ce sel, qui est insoluble dans les solutions concentrées de carbonates alcalins, est très soluble dans l'eau. La couche supérieure, formée de ce qui reste du produit indissous, est agitée avec la solution alcaline jusqu'à ce qu'il ne se forme plus que deux couches; elle est alors complètement épuisée. Les solutions alcalines provenant de la dissolution de la couche intermédiaire, réunies et acidifiées fournissent le dérivé C-acylé qu'on n'a plus qu'à distiller dans le vide pour l'avoir tout à fait pur. La couche huileuse, lavée à la soude étendue, lui cède l'éther acétylacétique; il ne reste plus qu'à distiller dans le vide le résidu pour obtenir le dérivé O-acylé.

Dérivés des chlorures d'acides à poids moléculaires élevés. — On agite le résidu de la distillation de l'éther avec de la soude à 80/0; il est bon de n'ajouter le réactif que par petites portions pour éviter l'échauffement. On recommence ce lavage jusqu'à ce que la liqueur alcaline ne dissolve plus sensiblement d'huile. Le résidu constitue alors le dérivé O-acylé. Les solutions alcalines réunies sont acidifiées par l'acide chlorhydrique étendu; le dérivé C-acylé est remis en liberté, mais il est accompagné d'éther acétylacétique et d'une certaine quantité d'acide gras, correspondant au

chlorure d'acide employé, et provenant de la saponification par l'alcali d'une partie du dérivé O-acylé



La couche huileuse, additionnée du produit extrait par l'éther de la solution chlorhydrique, est alors lavée avec une solution de carbonate de sodium à 10 0/0, puis à l'eau. On enlève ainsi l'acide gras; il ne reste plus que le mélange d'éther acétylacétique et du dérivé C-acylé que le fractionnement dans le vide permet de séparer sans difficulté (1).

(Institut chimique de Nancy).

N° 186. — Sur les dérivés C-acylés des éthers acétylacétiques; par MM. L. BOUVEAULT et A. BONGERT.

Nous avons, en suivant les indications du mémoire précédent, fait réagir sur les dérivés sodés des acétylacétates de méthyle et d'éthyle divers chlorures d'acides gras, ceux de propionyle, de butyryle, d'isobutyryle, d'isovaléryle et de caproyle. Nous avons laissé de côté le chlorure d'acétyle, dont l'action a été étudiée par M. Claisen et ses élèves : les produits de dédoublement des dérivés acylés qu'il fournit ne présentent d'ailleurs pas d'intérêt :

Les dérivés C et O-acylés ont été séparés par les procédés que nous avons indiqués. Nous nous occuperons dans ce mémoire seulement des premiers.

Tous ces dérivés C-acylés sont des liquides incolores, d'odeur faible, bouillant sans décomposition dans le vide; la cryoscopie leur assigne à tous un poids moléculaire normal; ajoutés à une solution alcoolique étendue de chlorure ferrique, ils la colorent en rouge. L'atome d'hydrogène négatif qu'ils possèdent tous leur communique la propriété de donner des sels métalliques; ceux de sodium et de cuivre nous ont paru les plus intéressants.

On obtient les sels de sodium en dissolvant les éthers dans l'alcool absolu, ajoutant à cette solution un peu moins d'une molécule d'éthylate de sodium, puis, au bout de quelques instants, une certaine quantité d'éther anhydre.

(1) Nous avons été aidés pour l'étude de ces deux procédés de séparation par un de nos compagnons de laboratoire, M. Locquin. Nous sommes heureux de pouvoir l'en remercier à cette place.

L'éther donne tout d'abord un faible précipité blanc qui disparaît presque immédiatement en redonnant une solution limpide. On évapore dans le vide sans chauffer, puis, lorsqu'il ne s'en va plus rien dans la trompe, on ajoute de nouveau de l'éther anhydre, qui précipite, cette fois définitivement, le dérivé sodé à l'état d'huile qui ne tarde pas à cristalliser. On essore rapidement les cristaux en les lavant plusieurs fois à l'éther anhydre. On obtient de cette façon de très petits cristaux blancs qu'on met à dessécher dans le vide. Ces sels de sodium se conservent parfaitement dans un flacon bien bouché et sont fort peu déliquescents. Ils sont très solubles dans l'eau et les acides régénèrent de cette solution le corps primitif.

On obtient les sels de cuivre en agitant les dérivés C-acylés avec une solution aqueuse d'acétate de cuivre. L'huile se transforme en une masse d'un bleu foncé qui se solidifie peu à peu. Après essorage à la trompe, on sèche les cristaux sur une plaque poreuse et on les fait recristalliser suivant les cas dans l'alcool étendu ou dans l'éther de pétrole additionné ou non de chloroforme anhydre. Les sels de cuivre des dérivés de l'acétylacétate de méthyle et d'un chlorure d'acide donné cristallisent plus aisément que ceux fournis par l'acétylacétate d'éthyle; ils sont moins solubles et ont des points de fusion plus élevés. Traités par les acides minéraux étendus, ces sels de cuivre régénèrent des dérivés C-acylés d'une pureté absolue. Dans la préparation du C-caproylacétylacétate de méthyle, il se fait si peu de dérivé O-acylé qu'on peut traiter directement le produit brut de l'action du chlorure de caproyle par l'acétate de cuivre; la cristallisation est immédiate.

Il est à remarquer que tous les sels de cuivre des éthers C-acylés sont bleus, sans doute parce que les corps qui les ont fournis sont deux fois β -cétoniques : au contraire les éthers β -cétoniques donnent des sels de cuivre verts.

Le dosage du cuivre à l'état d'oxyde dans les sels qu'il forme avec les éthers dicétoniques, demande quelques précautions que nous ne pouvons omettre de citer. Lorsqu'on verse de l'acide azotique ordinaire, même étendu sur le sel de cuivre et qu'on chauffe avec ménagement, on ne peut empêcher, quoi que l'on fasse, le produit de détoner et ceci a lieu, même quand on évapore au bain-marie l'acide en excès. En effet, lorsqu'on verse de l'acide azotique sur l'éther dicétonique, il se produit sans doute un dérivé nitré qui, à un moment donné, se décompose sous l'action de la chaleur en détonant. On ne peut non plus chauffer directement le

sel de cuivre, car ces sels sont en partie distillables tout en se décomposant. Aussi convient-il d'opérer ainsi :

A une quantité exactement pesée de sel de cuivre, on ajoute environ 1 cc. d'acide azotique ordinaire, puis 1 cc. d'eau et on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que la solution bleue dans laquelle surnage une huile jaunâtre, soit réduite environ des deux tiers; on rajoute alors de nouvelles quantités d'eau et d'acide azotique et l'on continue ainsi jusqu'au moment où il ne reste plus de traces d'huile. On laisse alors l'évaporation se faire à sec et l'on poursuit le traitement en suivant la méthode générale.

Éthers méthyliques. — Le *C-butyrylacétylacétate de méthyle* bout à 105° sous 14 mm.; il possède une odeur faible et est acide au tournesol; $D_4^0 = 1,0978$. Trouvé : C, 57.98; H, 7.76 — calculé

pour $\text{CH}_3\text{-CO-CH-CO}_2\text{CH}_3 = \text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^4$: C, 58.06; H, 7.51.
 $\text{CO-C}^3\text{H}^8$

Son sel de sodium est bien cristallisé et fond à 142°. Trouvé : Na, 11.13 — calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{13}\text{O}^4\text{Na}$: Na, 11.05.

Son sel de cuivre cristallise immédiatement par simple agitation avec la solution d'acétate de cuivre. Après dessiccation et recristallisation dans un mélange de chloroforme et d'éther de pétrole, il forme de belles aiguilles bleues très légères fondant à 126°, solubles dans l'éther, très solubles dans le chloroforme et l'alcool. Trouvé : C, 49.87; H, 6.15; Cu, 14.48 — calculé pour $(\text{C}^9\text{H}^{13}\text{O}^4)_2\text{Cu}$: C, 49.89; H, 6.03; Cu, 14.64.

Le *C-isovalérylacétylacétate de méthyle* bout à 107-108° sous 11 mm.; $D_4^0 = 1,069$. Trouvé : C, 59.87; H, 8.14 — calculé pour : $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4$: C, 60.00; H, 8.00.

Son sel de cuivre préparé comme le précédent est en aiguilles bleues à reflets blanchâtres fusibles à 137°, très solubles dans les dissolvants organiques neutres, sauf l'éther de pétrole. Trouvé : C, 52.04; H, 6.68; Cu, 13.66 et 13.70 — calculé pour $(\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{O}^4)_2\text{Cu}$: C, 52.00; H, 6.50; Cu, 13.76).

Le *C-caproylacétylacétate de méthyle* bout à 140° sous 22 mm.; il s'obtient avec un rendement de 61 0/0 de la théorie; $D_4^0 = 1,056$.

Son sel de cuivre est en belles aiguilles bleues fusibles à 92°, assez solubles dans l'éther de pétrole, très solubles dans les autres dissolvants neutres. Trouvé : C, 53.91; H, 7.18; Cu, 13.00 — calculé pour $(\text{C}^{11}\text{H}^{17}\text{O}^4)_2\text{Cu}$: C, 53.93; H, 6.94; Cu, 12.97.

Éthers éthyliques. — Le *C-propionylacétylacétate d'éthyle* bout à 111° sous 20 mm.; $D_4^0 = 1,091$. Trouvé : C, 57.88; H, 7.77 — calculé pour $C^9H^{14}O^4$: C, 58.07; H, 7.51.

On obtient dans la préparation de ce corps un excellent rendement, parce que la quantité d'isomère O-propionylé qui prend naissance est insignifiante.

Son *sel de cuivre* assez soluble dans l'éther de pétrole, très soluble dans les autres dissolvants est en belles aiguilles bleues fondant à 80° . Trouvé : C, 49.85; H, 6.01; Cu, 14.77 — calculé pour $(C^9H^{13}O^4)_2Cu$: C, 49.83; H, 5.99; Cu, 14.64.

Le *C-butyrylacétylacétate d'éthyle* régénéré de son sel de cuivre bout à 112° sous 16 mm.; $D_4^0 = 1,062$. Trouvé : C, 59.94; H, 8.11 — calculé pour $C^{10}H^{16}O^4$: C, 60.00; H, 8.00.

Séparé de son isomère au moyen du traitement au carbonate de sodium que nous avons indiqué, il a fourni un sel de cuivre qui est resté liquide. Si on a soin d'agiter la solution de carbonate de soude avec un peu d'éther qui la clarifie complètement ou en régénère un produit plus pur dont le sel de cuivre ne tarde pas à cristalliser. Les cristaux, lavés avec l'éther de pétrole froid sont recristallisés dans le même dissolvant bouillant. On obtient de belles aiguilles d'un bleu foncé fondant à 92° . Trouvé : C, 51.89; H, 6.53; Cu, 13.68 — calculé pour $(C^{19}H^{13}O^4)_2Cu$: C, 52.00; H, 6.50; Cu, 13.76.

Le *C-isobutyrylacétylacétate d'éthyle* bout à 114° sous 15 mm.; $D_4^0 = 1,061$. Trouvé : C, 60.05; H, 8.20 — calculé pour $C^{10}H^{16}O^4$: C, 60.00; H, 8.00.

Le *C-isovalérylacétylacétate d'éthyle* bout à 118° sous 12 mm.; $D_4^0 = 1,043$. Trouvé : C, 61.53; H, 8.47 — calculé pour $C^{11}H^{18}O^4$: C, 61.68; H, 8.41.

Son *sel de cuivre* s'obtient assez aisément par agitation avec une solution neutre d'acétate de cuivre. Il est en petits cristaux d'un bleu blanchâtre très solubles et fondant à 110° . Trouvé : Cu, 12.83 — calculé pour $(C^{11}H^{17}O^4)_2Cu$: Cu, 12.97.

Le *C-caproylacétylacétate d'éthyle* bout à 136° sous 10 mm.; $D_0^4 = 1,032$. Trouvé : C, 63.10; H, 8.99 — calculé pour $C^{12}H^{20}O^4$: C, 63.13; H, 8.77.

Son *sel de cuivre* se sépare lentement de l'alcool méthylique étendu en aiguilles d'un bleu violacé, fondant à 53° . Trouvé : C, 55.41; H, 7.43; Cu, 12.19 — calculé pour $(C^{12}H^{19}O^4)_2Cu$: C, 55.70; H, 7.35; Cu, 12.18.

(Institut chimique de Nancy).

N° 187. — Sur les dérivés O.-acylés des éthers acétylacétiques et leurs dédoublements;

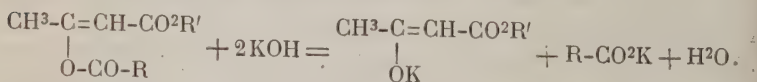
par MM. L. BOUVEAULT et A. BONGERT.

Les dérivés o.-acylés des éthers acétylacétiques sont de véritables éthers-sels du composé énolique isomère de l'éther acétylacétique, c'est-à-dire de l'éther β -oxycrotonique; il serait donc plus correct de les désigner d'un nom mettant en évidence cette constitution. L'o.-caproylacétylacétate de méthyle

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{-C=CH-CO}^2\text{CH}^3 \\ | \\ \text{O-CO-C}^5\text{H}^{11} \end{array}$$

doit donc être désigné sous le nom de *caproate du β -oxycrotonate de méthyle*. Nous emploierons tour à tour les deux nomenclatures suivant la propriété que nous voudrions mettre en évidence.

Les dérivés o.-acylés, en leur qualité d'éthers-sels, ne se dissolvent pas dans les alcalis caustiques et c'est la propriété qui permet de les obtenir à l'état de pureté. En revanche, les alcalis les saponifient plus ou moins suivant l'équation :



Cette saponification, très faible pour les éthers des acides gras les plus simples, devient importante quand on s'élève dans la série.

Tous ces corps sont des liquides incolores à odeur faible, distillant sans décomposition dans le vide, sans action sur le perchlorure de fer quand ils sont tout à fait purs. Ils sont un peu moins denses que leurs isomères et bouillent quelques degrés plus haut.

Ethers du β -oxycrotonate de méthyle. — L'éther butyrique ou o.-butyrylacétylacétate de méthyle constitue un liquide incolore bouillant à 113-114° sous 17 mm. Trouvé : C, 57.89; H, 7.70 — calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^4$: C, 58.06; H, 7.51.

L'éther isovalérique sent assez mauvais, il bout à 113-114° sous 12 mm.; $\text{D}_4^0 = 1.039$. Trouvé : C, 60.16; H, 8.23 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4$: C, 60.00; H, 8.00.

L'éther caproïque normal d'abord incolore, brunit assez rapidement à l'air et à la lumière, il se forme en faible quantité, il bout à 132° sous 12 mm. Trouvé : C, 61.61; H, 8.50 — calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{18}\text{O}^4$: C, 61.68; H, 8.41.

Ethers du β -oxycrotonate d'éthyle. — L'éther propionique, d'une odeur assez agréable, bout à 106° sous 12 mm., il jaunit peu à peu à l'air et à la lumière; $D_4^0 = 1,061$. Trouvé : C, 58.01; H, 7.68 — calculé pour $C^9H^{14}O^4$: C, 58.06; H, 7.51.

L'éther butyrique bout à $111-112^\circ$ sous 10 mm.; $D_4^0 = 1,033$. Trouvé : C, 60.18; H, 8.29 — calculé pour $C^{10}H^{16}O^4$: C, 60.00; H, 8.00.

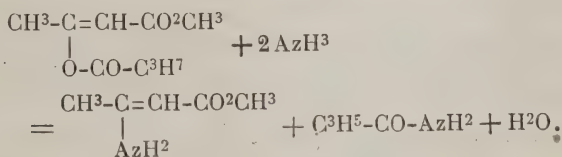
L'éther isobutyrique bout à 117° sous 15 mm; $D_4^0 = 1,033$. Trouvé : C, 60.34; H, 8.47 — calculé : C, 60.00; H, 8.00.

L'éther isovalérique bout à 122° sous 14 mm.; $D_4^0 = 1,018$. Trouvé : C, 61.47; H, 8.43 — calculé pour $C^{11}H^{18}O^4$: C, 61.68; H, 8.41.

Dédoublément des dérivés o.-acylés. — L'eau, même à $140-150^\circ$ en tube scellé, est sans action sur les dérivés o.-acylés. C'est une stabilité assez remarquable pour des corps qui sont éthers-sels deux fois et de deux manières différentes. Leurs isomères c.-acylés subissent au contraire dans ces conditions un dédoublément fort important que nous exposerons prochainement.

Nous avons vu que les alcalis caustiques dédoublent nos éthers en sels alcalins et dérivés alcalins de l'éther acétylacétique : l'ammoniac et les bases organiques se comportent d'une manière analogue; mais la réaction se complique de ce qu'elles réagissent aussi sur l'éther acétylacétique naissant. Nous avons étudié avec soin ces dédoubléments sur celui de nos éthers que nous avons le plus abondamment, l'o.-butyrylacétylacétate de méthyle.

Action de l'ammoniaque. — L'ammoniaque aqueuse dédouble totalement cet éther en butyrate d'ammonium et acétylacétate de méthyle; mais le gaz ammoniac sec fournit de la butyramide et du β -amidocrotonate de méthyle, par suite de sa réaction subséquente sur l'acétylacétate de méthyle régénéré :



Dans une dissolution de 10 gr. d'o.-butyrylacétylacétate de méthyle dans 20 gr. d'éther anhydre, on fait passer un courant d'ammoniac sec en évitant tout échauffement au moyen d'un courant d'eau froide. Presque aussitôt que l'ammoniac a passé, il se précipite des cristaux très petits qui, peu de temps après redis-

paraissent; la solution redevient limpide. En continuant à faire passer le gaz ammoniac, il se précipite un peu d'une huile lourde de couleur jaune qui n'augmente pas très sensiblement; par contre, à un moment donné, il se reprécipite des cristaux. On cesse à ce moment de faire passer le gaz et on abandonne le mélange pendant quelques heures, pour permettre à la réaction de se terminer. On essore ensuite les cristaux, qu'on lave à l'éther anhydre, puis on les fait recristalliser dans l'éther anhydre bouillant. On obtient ainsi la butyramide : paillettes blanches, très légères, d'aspect écailleux, fondant à 114-115°. Trouvé : Az, 16.01 — calculé pour C^4H^9OAz : Az, 16.09.

Quant au liquide essoré, on l'agite avec une solution d'acide chlorhydrique à 30 0/0. — L'aminocrotonate de méthyle qui s'était formé, est ainsi décomposé en éther acéto-acétique et en chlorhydrate d'ammoniaque. On épuise plusieurs fois la solution aqueuse à l'éther, on chasse cet éther au bain-marie et on distille le résidu dans le vide. Il passe à 68° sous 14 mm. de l'éther acéto-acétique que nous avons caractérisé par la méthylpyrazolone fondant à 215-216° qu'il donne avec l'hydrate d'hydrazine.

La formation d'une amide au moyen d'un éther dans les conditions où nous avons opéré, constitue un phénomène assez rarement observé.

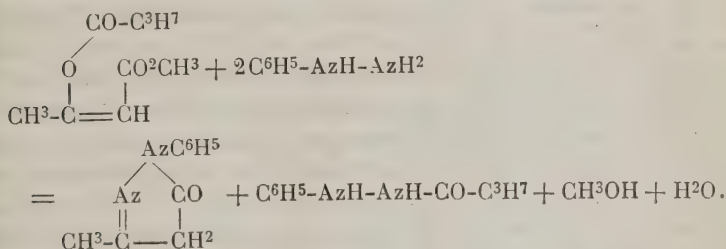
Action de la phénylhydrazine. — La phénylhydrazine agit dans le même sens que l'ammoniac sec. Si, à 10 gr. d'éther énoïque, on ajoute 11^{sr},6 de phénylhydrazine, il se produit un vif échauffement, en même temps des gouttelettes d'eau se forment au sein du mélange. Cette eau est en partie expulsée par suite de la chaleur dégagée par la réaction. Au bout d'un certain temps, on achève la réaction au bain-marie. En refroidissant, tout cristallise. On dissout le produit dans l'éther et on l'agite plusieurs fois avec une solution d'acide chlorhydrique à 40 0/0. La méthylphénylpyrazolone étant soluble dans les acides forts passe entièrement dans la solution chlorhydrique, la butyrylphénylhydrazide reste dans l'éther. On évapore ensuite l'éther au bain-marie, l'huile restante cristallise par refroidissement. On reprend les cristaux par un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole, puis on les fait recristalliser dans l'éther anhydre. La butyrylphénylhydrazide ainsi obtenue se présente sous forme de lamelles blanches très légères, fondant à 102°, très solubles dans l'éther et l'alcool, identiques au produit décrit par les auteurs. Trouvé : Az, 15.61 — calculé pour $C^{10}H^{14}OAz^2$: Az, 15.73.

Quant à la solution chlorhydrique, on la neutralise exactement

avec du carbonate de sodium, il se précipite dans ces conditions une huile que l'on reprend par agitation de la solution aqueuse à l'éther. On chasse l'éther au bain-marie et on distille le résidu huileux dans le vide jusque vers 170° sous 15 mm., afin de se débarrasser de la phénylhydrazine non entrée en réaction. On laisse ensuite reposer; par refroidissement, tout se prend en une masse cristalline brunâtre. Après l'avoir pulvérisée, on la fait recristalliser dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole, puis finalement dans l'éther anhydre.

La méthylphénylpyrazolone ainsi formée constitue des lamelles blanches fondant à 125° , assez solubles dans l'éther bouillant, très solubles dans l'alcool chaud, les acides et les alcalis étendus, identiques au produit bien connu. Trouvé : Az, 15.95 — calculé pour $C^{10}H^{10}Az^2O$: Az, 16.09.

La réaction est donc représentée par le schéma :



Dans cette action brutale de la phénylhydrazine sur l'o.-butyrylacétylacétate de méthyle, il se forme également en très petite quantité un troisième produit insoluble dans l'éther, soluble dans l'acide acétique cristallisable bouillant, qui fond au-dessus de 300° en brunissant; sans doute, la bis-phénylméthylpyrazolone. En effet, dissous dans un mélange d'alcool et de chloroforme, ce composé donne avec le perchlorure de fer un bleu analogue au bleu de pyrazol.

Action de l'hydrazine. — Si, à une dissolution de 18 gr. d'éther éolique dans 50 cc. d'éther anhydre, on verse par petites portions 12 gr. d'hydrate d'hydrazine, en ayant soin d'agiter constamment, on voit se déposer, en même temps que la température s'élève, une notable quantité de cristaux. On les essore, on les lave à l'éther, puis avec très peu d'eau, et on les fait recristalliser dans l'alcool bouillant. Par refroidissement il se dépose de beaux cristaux blancs de méthylpyrazolone fondant, comme le produit bien connu, à $215\text{--}216^{\circ}$. Trouvé : Az, 28.47 — calculé pour $C^4H^6Az^2O$: Az, 28.57.

Le liquide essoré est débarrassé de l'éther par évaporation à la trompe, puis, par essorage, de quelques cristaux de méthylpyrazolone qui se sont formés par le départ de l'éther, et, finalement, distillé dans le vide au bain-marie pour chasser l'eau. Après départ de cette dernière, le liquide restant cristallise par refroidissement en de longues aiguilles légèrement colorées en rose. En reprenant ces cristaux par un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole, on sépare le nouveau produit des dernières traces de méthylpyrazolone. On concentre la solution étherée en l'abandonnant dans un vide imparfait au-dessus de l'acide sulfurique. Il se dépose au bout d'un certain temps de belles aiguilles blanches très hygroscopiques, très solubles dans tous les dissolvants sauf l'éther de pétrole, distillables dans le vide vers 120° sous 10 mm. Leur solution aqueuse réduit la liqueur de Fehling.

Ce produit a la comp. de la butyrylhydrazide $C^3H^7\text{-CO-AzH-AzH}^2$ et ses propriétés s'accordent avec cette constitution. Trouvé : C, 47.73 et 47.70; H, 9.84 et 9.90; Az, 27.29 — calculé pour $C^4H^{10}Az^2O$: C, 47.06; H, 9.80; Az, 27.45. Cette butyrylhydrazide, par suite du groupement hydrazine, se combine très facilement avec les aldéhydes et les cétones pour donner des butyrylhydrazones. Sa solution aqueuse, agitée avec de l'aldéhyde benzoïque, en présence d'un peu d'alcali, donne un précipité de cristaux agglomérés d'un blanc sale que l'on essore, dessèche et que l'on fait recristalliser dans l'éther. Par concentration de ce dernier, il se dépose de longues aiguilles soyeuses, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole, solubles dans l'éther et l'alcool, très solubles dans le chloroforme, fondant à 97° et constituant la *butyrylhydrazone de l'aldéhyde benzoïque* $C^6H^5\text{-CH=Az-AzH-CO-C}^3H^7$. Trouvé : C, 69.26; H, 7.30; Az, 14.75 — calculé pour $C^{11}H^{14}OAz^2$: C, 69.47; H, 7.36; Az, 14.67.

Si l'on dissout la butyrylhydrazide dans l'acétone dans laquelle elle est très soluble et si on abandonne la solution à l'air, il se dépose, par évaporation, de belles aiguilles fortement colorées en jaune que l'on fait recristalliser dans l'éther anhydre.

La *butyrylhydrazone de l'acétone* $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > C = Az - AzH - CO - C^3H^7$ ainsi obtenue se présente sous forme de cristaux blancs fondant à 83°, très solubles dans l'acétone, l'alcool, l'éther et l'eau, moins solubles dans l'éther anhydre, presque insolubles dans l'éther de pétrole. Trouvé : C, 59.07; H, 10.06; Az, 19.80 — calculé pour $C^7H^{14}OAz^2$: C, 59.15; H, 9.86; Az, 19.72.

Les dédoublements de l'o.-butyrylacétylacétate de méthyle observés par nous sont tout à fait d'accord avec sa formule. On voit que, dans la molécule, le groupe butyryle se trouve engagé à l'état d'éther avec un alcool complexe, que tous les corps alcalins tendent à mettre en liberté, surtout ceux qui donnent avec cet alcool complexe des produits de condensation exothermiques. Ce dégagement d'énergie explique pourquoi nous obtenons, immédiatement et à froid, aux dépens de notre éther, des produits tels que la butyramide, la butyrylhydrazide et la butyrylphénylhydrazide qu'on ne s'attendait pas à voir prendre naissance dans ces conditions.

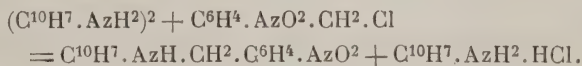
(Institut chimique de Nancy).

N° 188. — Condensation des dérivés nitrés du chlorure de benzyle avec les naphtylamines; par MM. Georges DARIER et E. MANNASSEWITCH.

Un certain nombre de dérivés, obtenus par la condensation des chlorures de nitrobenzyle avec les amines de la série grasse et de celle du benzène, ont été étudiés par Strakosch (1), par Lellmann et Nelson Mayer (2) et par Paal et Sprenger (3). Ces travaux, qui ont fait l'objet de quelques brevets (4) et (5), nous ont paru intéressants à compléter en étendant la réaction aux amines de la série de la naphthaline. Nous sommes arrivés ainsi, en condensant l' α et la β -naphtylamines avec les chlorures de benzyle, ortho, méta et paranitrés, à une série de corps nouveaux possédant la formule générale suivante :



Ces dérivés nitrés, que nous avons appelés *nitrobenzylnaphtylamines*, au nombre de six, tous isomères, ont été préparés d'après l'équation générale :



(1) STRAKOSCH, *D. ch. G.*, t. 6, p. 1063.

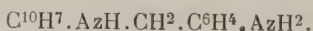
(2) LELLEANN et NELSON MAYER, *D. ch. G.*, t. 25, p. 3581.

(3) PAAL et SPRENGER, *D. ch. G.*, t. 30, p. 61.

(4) Meister Lucius et Brünig, D. R. P. n° 97847, kl. 12.

(5) Farbenfabrik v. Bayer, D. R. P. n° 9354, kl. 22.

Ils possèdent donc tous la même formule chimique brute, mais diffèrent par leur structure moléculaire et par leurs propriétés physiques, que nous décrivons dans la partie expérimentale. Les nitrobenzyl-naphtylamines, réduites par l'hydrogène à l'état naissant, se transforment toutes, avec des rendements plus ou moins bons en dérivés aminés de la formule suivante :



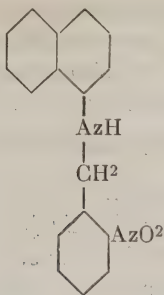
Parmi ces amines, nous avons étudié principalement celles dont les rendements étaient les meilleurs, et surtout au point de vue des colorants azoïques, que l'on peut facilement en faire dériver.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La préparation des nitrobenzyl-naphtylamines se fait très rapidement et avec des rendements presque quantitatifs en opérant de la façon suivante :

On dissout dans l'alcool chaud 2,5 à 3 mol. de naphtylamine et on ajoute à la solution claire 1 mol. de chlorure de nitrobenzyle, la condensation commence immédiatement (ce qu'on peut facilement observer par la teinte jaune orange que prend toute la masse), pour la terminer on chauffe au bain-marie pendant 1 heure, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. L'alcool est alors chassé par distillation, et le résidu qui se prend en une masse cristalline jaune orange par refroidissement, représente un mélange de nitrobenzyl-naphtylamine, de chlorhydrate de naphtylamine et de naphtylamine en excès. Pour séparer ces différents corps, on les traite par l'eau bouillante à laquelle on ajoute de l'acide chlorhydrique, jusqu'à réaction franchement acide, on fait bouillir quelque temps et filtre ou décante la solution. La naphtylamine entre complètement en solution à l'état de chlorhydrate, tandis que la nitrobenzyl-naphtylamine reste insoluble. Les nitrobenzyl-naphtylamines donnent bien, avec l'acide chlorhydrique concentré, des sels chlorhydriques, mais ceux-ci sont dissociés déjà complètement à froid par dilution avec l'eau, propriété qui explique clairement le procédé de séparation ci-dessus indiqué. Pour obtenir les nitrobenzyl-naphtylamines absolument pures, on peut répéter encore une fois le traitement à l'acide chlorhydrique dilué et cristalliser le produit dans un solvant approprié.

A. — Préparation de l'orthonitrobenzyl- α -naphtylamine
 $C^{10}H^7.AzH.CH^2.C^6H^4.AzO^2$.



Ce corps a été préparé en traitant, d'après le procédé indiqué, 45 gr. d' α -naphtylamine et 17 gr. de chlorure d'orthonitrobenzyle dans 100 gr. d'alcool à 95 0/0.

Le produit solide obtenu dissous dans l'alcool bouillant cristallise par refroidissement en longues aiguilles prismatiques jaune d'or fondant à 97° . On remarque à côté de ce corps, dans la première cristallisation, un faible dépôt de prismes courts orangé foncé fondant à 148° , qui est probablement une α -naphtylamine bis-nitrobenzylée. Les aiguilles fondant à 97° sont solubles dans l'éther, le chloroforme, le benzène et l'acide acétique, peu solubles dans l'alcool à froid et la ligroïne, insolubles dans l'eau. Elles donnent avec les acides sulfurique et chlorhydrique conc. des sels qui sont dissociés par l'eau.

L'analyse élémentaire du carbone, hydrogène et azote donne les résultats suivants :

Dosage du carbone et hydrogène : Substance employée, $0^{sr}, 1347$; obtenu CO^2 , $0^{sr}, 3628$; H^2O , $0^{sr}, 1212$. — *Dosage d'azote* : Substance employée, $0^{sr}, 1142$; obtenu Az, 10 cc. à 15° sous 724 mm. — soit en centièmes, trouvé : C, 73.48; H, 5.13; Az, 9.76 — calculé pour $C^{17}H^{14}O^2Az$: C, 73.38; H, 5.03; Az, 10.07.

Ces résultats correspondent bien à la formule de l'orthonitrobenzyl- α -naphtylamine.

D'après la théorie, cette nitrobenzyl- α -naphtylamine doit donner un dérivé mono-acétylé qu'on obtient en la faisant bouillir pendant 2 heures à 130° dans un excès d'anhydride acétique. Après ce temps on verse dans l'eau, il se précipite instantanément une huile blanchâtre qui se solidifie peu à peu à mesure que l'excès d'anhydride acétique est décomposé. On filtre, lave et cristallise le précipité dans l'alcool. Après quelques cristallisations on obtient des

paillettes brillantes, incolores, fondant à 130°. Ce dérivé acétylé est très soluble dans l'éther et le benzène, peu soluble dans l'alcool froid et la ligroïne, insoluble dans l'eau et les acides.

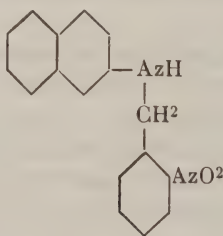
L'analyse élémentaire de l'azote donne les résultats suivants :

Dosage d'azote : Substance employée, 0^{gr},1968; obtenu Az, 16^{cc},2 à 21° sous 724 mm. — soit en centièmes, trouvé : Az, 8.88 — calculé pour C¹⁹H¹⁶Az²O³ : Az, 8.70.

Ce dosage concorde avec la formule C¹⁰H⁷-Az $\begin{cases} \text{CO.CH}^3 \\ \text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzO}^2 \end{cases}$.

Nous avons essayé de réduire l'orthonitrobenzyl- α -naphtylamine par plusieurs procédés, sans obtenir jamais de bons résultats; à côté d'une très faible quantité d'un corps qui présente toutes les propriétés d'une amine, il se forme toujours une masse visqueuse presque insoluble dans les acides qui doit avoir une constitution plus compliquée et que nous nous réservons d'étudier. La réduction au moyen du chlorure d'étain et de l'acide chlorhydrique donne encore les meilleurs résultats, nous avons obtenu ainsi une base qu'on peut cristalliser de l'alcool et qui fond à 129°. Elle se présente sous forme de paillettes d'un gris argenté très solubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool à froid. La quantité obtenue était trop faible pour en faire une analyse. Nous avons essayé de réduire le dérivé acétylé de l'orthonitrobenzyl- α -naphtylamine pouvant arriver à un meilleur rendement, mais là aussi nous avons échoué, le groupe acétyle ne favorise donc pas la réduction.

B. — Préparation de l'orthonitrobenzyl- β -naphtylamine



Cette nitrobenzylnaphtylamine se prépare d'une façon identique à la précédente en employant 2,5 mol. de β -naphtylamine pour 1 mol. de chlorure d'orthonitrobenzyle. La réaction se fait très rapidement, tandis qu'il se forme un mélange d'un corps rouge clair et de chlorhydrate de β -naphtylamine. On sépare en acidulant par l'acide chlorhydrique d'après le procédé indiqué plus haut. Le corps rouge que l'on obtient se présente sous une forme mi-amorphe,

mi-cristalline, que l'on cristallise dans l'acide acétique glacial. L'orthonitrobenzyl- β -naphtylamine se dépose lentement en belles paillettes oranges fondant à 162°. Elle est peu soluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans le benzène, le chloroforme et le sulfure de carbone. Avec les acides forts, elle donne des sels qui sont immédiatement décomposés par l'eau.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et hydrogène : Substance employée, 0^{gr},1562; obtenu CO², 0^{gr},4203; H²O, 0^{gr},1414. — *Dosage d'azote* : Substance employée, 0^{gr},1219; obtenu Az, 11 cc. à 16° sous 726 mm. — soit en centièmes, trouvé : C, 73.28; H, 5.13; Az, 10.00 — calculé pour C¹⁷H¹⁴O²Az² : C, 73.38; H, 5.03; Az, 10.07.

En traitant l'orthonitrobenzyl- β -naphtylamine avec un excès d'anhydride acétique pendant 2 heures à 130°, on obtient le dérivé mono-acétylé, pour le purifier on verse la masse dans l'eau, lave la masse visqueuse qui s'est précipitée et la cristallise lentement dans l'alcool, on obtient après 2 ou 3 jours de gros prismes courts incolores fondant à 117-118°.

L'analyse d'azote donne les résultats suivants :

Dosage d'azote : Substance employée, 0^{gr},2039; obtenu Az, 15^{cc},2 à 17° sous 726 mm. — soit en centièmes, trouvé : Az, 8.59 — calculé pour C¹⁹H¹⁶Az²O² : Az, 8.70.

Le dosage correspond à la formule $C^{10}H^7Az \begin{matrix} < CO \cdot CH^3 \\ < CH^2 \cdot C^6H^4 \cdot AzO^2 \end{matrix}$.

La réduction de l'orthonitrobenzyl- β -naphtylamine en ortho-aminobenzyl- β -naphtylamine se fait mieux que celle de l'orthonitrobenzyl- α -naphtylamine, quoique là encore il se forme une forte proportion d'une masse visqueuse insoluble dans les acides dilués. La réduction se fait de la façon suivante : 10 gr. de nitrobenzylnaphtylamine sont traités par 100 cc. d'acide chlorhydrique conc. et environ 10 à 15 gr. de chlorure stanneux, on chauffe au bain-marie en ajoutant de temps en temps un peu d'étain métallique; la réaction, qui est assez vive, une fois terminée, on dilue avec l'eau chaude et filtre pour séparer la matière visqueuse, les eaux filtrées contiennent le chlorhydrate de l'amine cherchée avec du chlorure d'étain que l'on précipite par l'hydrogène sulfuré. Lorsque l'étain est tout précipité, on filtre et concentre les eaux-mères au bain-marie, il se dépose peu à peu de belles paillettes brillantes jaune clair qui représentent le chlorhydrate de la base. Ce chlorhydrate est soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. Une solution aqueuse du sel chlorhydrique, traitée par un alcali,

laisse déposer la base libre sous forme de paillettes cristallines brillantes d'un gris d'argent. Cette base, purifiée par cristallisation dans l'alcool, fond à 110-111°, elle est soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène, peu dans la ligroïne. Les solutions de la base se colorent rapidement à l'air en violet par oxydation.

L'analyse du chlorhydrate de la base $C^{17}H^{16}Az^2(HCl)^2$ donne les résultats suivants :

Dosage du chlore : Substance employée, 0^{gr},1144; obtenu Cl, 0^{gr},02594. — *Dosage d'azote* : Substance employée, 0^{gr},1526; obtenu Az, 11^{cc},2 à 15° sous 730 mm. — soit en centièmes, trouvé : Cl, 22.60; Az, 8.45 — calculé pour $C^{17}H^{18}Az^2Cl^2$: Cl, 22.12; Az, 8.69.

Cette base, traitée par l'anhydride acétique en excès, donne un mélange de dérivés diacétylés et triacétylés, fondant à 128°, qui sont difficiles à séparer l'un de l'autre. L'acide azoteux la transforme à froid en dérivé diazoïque, qui se copule facilement en solution alcaline avec les phénols, aminophénols, naphthols, etc., en donnant des colorants azoïques sur lesquels nous reviendrons à la fin de ce travail.

Préparation des métanitrobenzyl-naphtylamines.

La préparation des deux métanitrobenzyl-naphtylamines se fait exactement d'après le procédé général indiqué au commencement de ce travail, elle est cependant plus difficile à cause de la peine que l'on a à se procurer le chlorure de métanitrobenzyle; la séparation de ce corps des dérivés ortho et paranitrés du chlorure de benzyle est une opération délicate, la quantité du dérivé métanitré qui se forme en nitrant le chlorure de benzyle étant très faible. Nous nous bornerons donc à décrire brièvement ces métanitrobenzyl-naphtylamines qui n'offrent pas un grand intérêt, et dont nous n'avons pu obtenir que de très petites quantités.

Le chlorure de métanitrobenzyle, chauffé en solution alcoolique suivant le procédé général, donne avec l' α -naphtylamine une masse rouge visqueuse qui cristallise de l'alcool en petits prismes jaune orange, fondant à 94°, peu solubles dans l'éther, la ligroïne et l'alcool froid, assez solubles dans le benzène. Chauffée avec l'anhydride acétique en excès, cette métanitrobenzyl- α -naphtylamine donne un dérivé acétylé qui cristallise de l'alcool en petites aiguilles jaunâtres, groupées en cercle, fondant à 109-110°. De même la β -naphtylamine donne avec le chlorure de métanitrobenzyle un produit jaune, cristallisant de l'alcool en longues aiguilles minces jaunes, fondant à 80°, qui représente la métanitro-

benzyl- β -naphtylamine. En la chauffant avec l'anhydride acétique, on obtient un dérivé mono-acétylé, fondant à 104-105°, qui cristallise de l'alcool en petits prismes jaunâtres.

Préparation de la paranitrobenzyl- α -naphtylamine
 $C^{10}H^7 \cdot AzH \cdot CH^2 \cdot C^6H^4 \cdot AzO^2$.

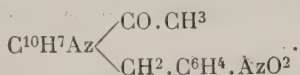
En faisant réagir sur l' α -naphtylamine le chlorure de paranitrobenzyle, on obtient en opérant suivant le procédé général, un corps rouge amorphe, soluble à chaud dans l'alcool et qui cristallise par refroidissement en belles paillettes jaune orange fondant à 126-127°, il représente la paranitrobenzyl- α -naphtylamine. Elle est soluble dans l'éther et le benzène, peu dans la ligroïne et l'alcool froid. Elle donne avec l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique des sels qui sont décomposés par un excès d'eau.

L'analyse donne les résultats suivants :

Dosage du carbone et hydrogène : Substance employée, 0^{gr},1782; obtenu CO², 0^{gr},4791; H²O, 0^{gr},1624. — *Dosage d'azote* : Substance employée, 0^{gr},1132; obtenu Az, 10^{cc},2 à 15° sous 724 mm. — soit en centièmes, trouvé : C, 73.30; H, 5.06; Az, 10.04 — calculé pour $C^{17}H^{14}O^2Az^2$: C, 73.38; H, 5.03; Az, 10.07.

Ces résultats concordent bien avec la formule de la paranitrobenzyl- α -naphtylamine.

On obtient en traitant cette substance par l'anhydride acétique et en chauffant pendant 2 heures à 130°, un corps blanc qui se solidifie peu à peu en le lavant à l'eau. Ce corps qui est un dérivé mono-acétylé cristallise de l'alcool en aiguilles blanches soyeuses groupées en cercle, fondant à 112-113°; il est très soluble dans le benzène et le chloroforme, moins dans l'alcool un peu dilué, il possède la constitution suivante :



L'analyse d'azote donne les résultats suivants :

Dosage d'azote : Substance employée, 0^{gr},1928; obtenu Az, 14^{cc},8 à 15° sous 730 mm. — soit en centièmes, trouvé : Az, 8.72; — calculé pour $C^{19}H^{16}Az^2O^3$: Az, 8.70.

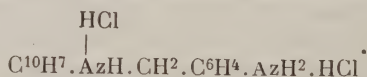
La réduction de la paranitrobenzyl- α -naphtylamine se fait sans difficulté et avec de très bons rendements, tandis que nous avons vu que celle des orthonitrobenzyl- α -naphtylamines se fait très mal. Cela provient probablement uniquement de la position du groupe nitro qui ici ne peut se souder au groupe AzH pendant la réduction. On opère de la façon suivante : 10 gr. de paranitrobenzyl- α -

naphtylamine sont traités par 100 cc. de HCl conc., on chauffe au bain-marie en ajoutant par petites portions 20 gr. de chlorure stanneux, la réaction est assez violente et lorsqu'elle est terminée tout le produit nitré est entré en solution. On dilue assez fortement la solution et précipite le chlorure d'étain par l'hydrogène sulfuré. Lorsque le précipité est terminé, on filtre et concentre la liqueur jusqu'à commencement de cristallisation du chlorhydrate de la base. Par refroidissement on obtient une forte quantité de petites aiguilles blanc jaunâtre qu'on filtre et sèche. Le sel chlorhydrique de la base cristallise avec 2 mol. de HCl, il est assez soluble dans l'eau froide et se précipite par introduction dans la solution, d'acide chlorhydrique. La solution, traitée par un alcali, met la base en liberté; la paraminobenzyl- α -naphtylamine se précipite sous forme d'une huile légèrement colorée en jaune, soluble dans les solvants ordinaires, elle se décompose par distillation dans le vide et ne peut être purifiée par ce procédé. Elle possède une faible odeur aromatique rappelant la menthe et s'oxyde rapidement à l'air.

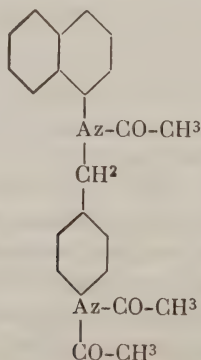
L'analyse du sel chlorhydrique séché à 100° donne les résultats suivants :

Dosage du chlore : Substance employée, 0^{gr},1918; obtenu Cl, 0^{gr},04207. — *Dosage d'azote* : Substance employée, 0^{gr},1582; obtenu Az, 10^{cc},8 à 15° sous 732 mm. — soit en centièmes, trouvé : Cl, 21.94; Az, 8.35 — calculé pour C¹⁷H¹⁸Az²Cl² : Cl, 22.12; Az, 8.69.

L'analyse concorde avec la formule suivante :



La base, traitée avec un excès d'anhydride acétique, réagit immédiatement avec un fort dégagement de chaleur, en donnant un dérivé triacétylé :



qu'on purifie d'après la méthode générale en versant dans l'eau, lavant et cristallisant dans l'alcool. Le corps se présente sous forme de petits prismes blancs fondant à 216°.

L'analyse donne les chiffres suivants :

Dosage du carbone et hydrogène : Substance employée, 0^{gr},1347; obtenu CO², 0^{gr},3642; H²O, 0^{gr},0703. — *Dosage d'azote* : Substance employée, 0^{gr},1556; obtenu Az, 10^{cc},3 à 17° sous 782 mm. — soit en centièmes, trouvé : C, 73.73; H, 5.79; Az, 7.37 — calculé pour C²³H²²O³Az² : C, 73.79; H, 5.88; Az, 7.49.

La base se laisse facilement diazoter à froid en donnant un dérivé diazoïque soluble, légèrement coloré en rouge, qui se couple facilement avec les phénols, naphthols, etc., en formant des colorants sur lesquels nous reviendrons.

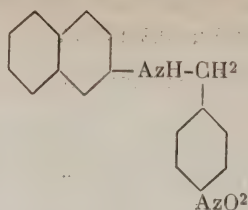
Préparation de la paranitrobenzyl-β-naphtylamine.

Cette préparation se fait d'après la méthode générale en combinant le chlorure de paranitrobenzyle avec la β-naphtylamine en solution alcoolique. Il se forme une masse jaune qu'on purifie en la traitant par l'eau chaude acidulée d'HCl, et qu'on cristallise ensuite dans l'alcool bouillant. Le corps se dépose suivant la concentration de la solution sous forme de trémies rouges ou sous forme de paillettes brillantes jaunes. Ces dernières chauffées à 100-110° deviennent rouges subitement et fondent à 121°,5 montrant le même point de fusion que les trémies. On obtient le corps rouge en cristallisant en solution très concentrée, tandis qu'une solution diluée ne laisse déposer que les paillettes jaunes. Nous n'avons remarqué ce cas de dimorphisme que sur ce dérivé nitré. Ce corps est soluble dans le benzène et l'éther, peu dans l'alcool froid, il donne des sels avec les acides forts, sels qui sont dissociés par l'eau.

L'analyse donne les chiffres suivants :

Dosage du carbone et hydrogène : Substance employée, 0^{gr},1558; obtenu CO², 0^{gr},4201; H²O, 0^{gr},1412. — *Dosage d'azote* : Substance employée, 0^{gr},1081; obtenu Az, 9^{cc},6 à 16° sous 724 mm. — soit en centièmes, trouvé : C, 73.41; H, 5.12; Az, 9.87 — calculé pour C¹⁷H¹⁴Az²O² : C, 73.38; H, 5.03; Az, 10.07.

Résultats qui correspondent à la formule :



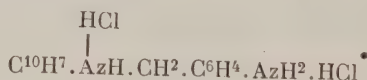
Ce dérivé, traité par l'anhydride en excès à 130° pendant 2 heures, donne un produit acétylé qui, malgré tous nos essais, est resté à l'état visqueux et dont les analyses, vu la difficulté de le purifier, n'ont pas donné de bons résultats.

Par la réduction avec l'étain, suivant le procédé indiqué plus haut pour l'isomère α , on obtient un sel chlorhydrique de la base paraminobenzyl- β -naphtylamine, sel qui contient 2 mol. d'acide chlorhydrique et cristallise sous forme de petites aiguilles blanc jaunâtre. Ce sel est assez soluble dans l'eau froide, moins dans l'eau acidulée, sa solution aqueuse traitée par un alcali laisse déposer une huile jaune clair qui se colore rapidement à l'air et représente la base libre; cette base reste liquide à la température ordinaire et est très soluble dans l'éther et le benzène, moins dans l'alcool, la solution étherée possède une faible fluorescence bleuâtre.

L'analyse du sel chlorhydrique séché à 100° donne les résultats suivants :

Dosage du chlore : Substance employée, 0^{gr},3653; obtenu Cl, 0^{gr},0792. — *Dosage d'azote* : Substance employée, 0^{gr},1420; obtenu Az, 11^{cc},2 à 18° sous 730 mm. — soit en centième, trouvé : Cl, 21.79; Az, 8.84 — calculé pour C¹⁷H¹⁸Az²Cl² : Cl, 22.12; Az, 8.69.

Résultats qui concordent avec la formule suivante :

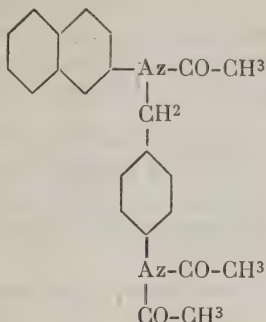


La paraminobenzyl- β -naphtylamine, traitée avec un excès d'anhydride acétique comme son isomère α , donne un dérivé triacétylé qu'on purifie en le précipitant dans l'eau, lavant et cristallisant dans l'alcool ou l'acide acétique dilué; ce dérivé se présente sous forme de petites aiguilles microscopiques fondant à 250-251°.

L'analyse d'azote donne les résultats suivants :

Dosage d'azote : Substance employée, 0^{gr},1986; obtenu Az, 12^{cc},9 à 19° sous 726 mm. — soit en centièmes, trouvé : Az, 7.34 — calculé pour C²³H²²O³Az² : Az, 7.49.

Résultats qui correspondent à la formule :



Comme les autres bases, la paraminobenzyl- β -naphtylamine donne, traitée par l'acide nitreux, un dérivé diazoïque qui se copule facilement avec les phénols, naphtols, etc., en donnant des matières colorantes azoïques.

Tableau des colorants azoïques préparés au moyen des bases suivantes :

- 1° Avec l'orthoaminobenzyle- β -naphtylamine.
- 2° Avec la paraminobenzyle- α -naphtylamine.
- 3° Avec la paraminobenzyle- β -naphtylamine.

1° Orthoaminobenzyle- β -naphtylamine diazotée et copulée avec :

α -Naphtol.	Rouge-brun, insoluble.
β -Naphtol.	Rouge-bleuâtre, insoluble.
Acide salicylique.	Jaune, soluble dans les alcalis.
Acide naphthionique.	Brun, peu soluble.
Acide 1.4-naphtolmonosulfonique (Nevile et Winther).	Rouge-orangé, peu soluble.
Ac. β -naphtylamine-disulfonique R.	Rouge-violacé, soluble.
Acide β -naphtoldisulfonique R.	Rouge-violet, soluble.

2° Paraminobenzyle- α -naphtylamine diazotée et copulée avec :

α -Naphtol.	Rouge-brique, insoluble.
β -Naphtol.	Rouge-bordeaux, insoluble.
Acide salicylique.	Jaune-brun, sol. dans les alcalis.
Acide naphthionique.	Brun-clair, peu soluble.
Ac. 1.4-naphtolsulfonique (N. W.).	Rouge-violet foncé, peu soluble.
Ac. β -naphtylamine-disulfonique R.	Brun-rouge foncé, soluble.
Acide β -naphtoldisulfonique R.	Violet-rouge foncé, soluble.

3° Paraminobenzyle- β -naphtylamine diazotée et copulée avec :

α -Naphtol.	Rouge-brun, insoluble.
β -Naphtol.	Rouge-brique, insoluble.
Acide salicylique.	Jaune-brun, sol. dans les alcalis.
Acide naphthionique.	Brun-orange, peu soluble.
Ac. 1. 4-naphtolsulfonique (N. W.).	Rouge-cerise, peu soluble.
Ac. β -naphtylamine-disulfonique R.	Rouge, soluble.
Acide β -naphtoldisulfonique R.	Rouge-cerise, soluble.

Tous ces colorants sont peu sensibles aux acides et aux alcalis, et ressemblent beaucoup à ceux préparés au moyen des naphtylamines. Ceux qui sont solubles teignent directement la laine en bains acides, mais les nuances obtenues sont en général de peu d'éclat.

(Travail terminé à l'École de chimie de Genève.)

N° 189. — Sur la formation de trioxyméthylène par oxydation directe des composés aromatiques à chaîne métho-éthénilyque; par M. M. TIFFENEAU.

J'ai observé que sous l'influence d'une oxydation lente au contact de l'air, les composés aromatiques à chaîne métho-éthénilyque $R-C \begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, donnent naissance à de l'aldéhyde formique qui se dépose à l'état de trioxyméthylène soit (1) sur les parois des flacons qui les contiennent, soit au sein même du liquide en formant alors des flocons analogues à ceux qui se produisent dans les solutions aqueuses de formol.

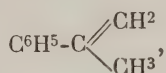
Le trioxyméthylène que j'ai pu isoler par filtration, lavage à l'éther et dessiccation, commence à se sublimer lentement dès 100° et fond vers 160°; ses vapeurs sont douées de l'odeur piquante extrêmement caractéristique de l'aldéhyde formique; ce trioxyméthylène est insoluble dans les divers solvants, mais entièrement soluble dans l'ammoniaque avec formation d'hexaméthylène tétramine qu'on isole par évaporation dans le vide de la solution ammoniacale.

Parmi les réactions colorées qui permettent l'identification du trioxyméthylène, l'une des plus nettes consiste à introduire celui-ci dans une solution de soude à 40 ou 50 0/0 additionnée de 5 0/0 de résorcine; si on soumet ce mélange à l'ébullition pendant

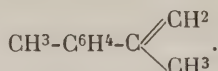
(1) M. Grignard avait déjà observé la formation de glomérules blancs sur les parois des flacons qui contiennent le métho-éthénylphène (*Thèse de doctorat*).

1/2 minute, il se développe une magnifique coloration rouge vif, dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de formaldéhyde, ce qui permet même d'effectuer un titrage colorimétrique (1). Cette réaction est positive non seulement avec le produit solide qui se dépose au sein des dérivés métho-éthényliques, mais encore avec ces dérivés eux mêmes, ce qui semble démontrer que ces corps contiennent l'aldéhyde formique sous une forme soluble sinon simple et que très probablement les carbures métho-éthényliques s'oxydent en formant de l'aldéhyde formique qui se polymérise au fur et à mesure de sa production.

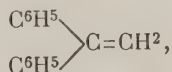
La formation de trioxyméthylène soluble et insoluble a été nettement observée avec le métho-éthénylphène :



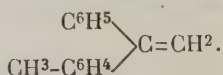
avec le méta et le para-métho-éthényltoluène :



ainsi qu'avec deux carbures analogues le diphenyléthylène asymétrique :

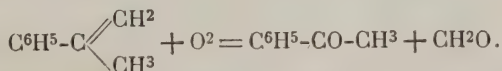


et le paratolyphényléthylène asymétrique :



D'ailleurs j'ai pu provoquer la formation en petites quantités de formaldéhyde soluble et insoluble, en faisant passer un courant d'air sec au travers du métho-éthénylphène maintenu en ébullition.

La réaction s'effectue de la façon suivante :



Il y a lieu de rapprocher ces faits de la formation d'aldéhyde formique ou de ses polymères dans l'oxydation du triméthylène (2)

(1) LEBBIN, *Pharmaceut. Zeit.*, t. 42, p. 18.

(2) Wolkow, MENTCHOUTKIN, *D. ch. G.*, t. 31, p. 3067.

par l'air au rouge, de l'éthylène (1) par l'oxygène à 400°, ou de l'alcool allylique (2) par l'air en présence d'une spirale chauffée au rouge. La formation de trioxyméthylène par oxydation directe des carbures aromatiques métho-éthényliques semble constituer une nouvelle propriété typique à ajouter aux réactions caractéristiques des chaînes métho-éthényliques que j'ai signalées antérieurement (3) à savoir : hydrogénation intégrale par le sodium et l'alcool absolu et transformation en acétones à chaîne linéaire par action de HgO ou AzO^3Ag sur les iodhydrines correspondantes.

Il est curieux de remarquer que le limonène auquel on attribue une chaîne métho-éthénylique ne fournit aucune des trois réactions caractéristiques citées ci-dessus; en effet, son oxydation par l'air, lente ou brusque, ne fournit pas de trioxyméthylène; l'action de l'azotate d'argent sur son iodhydrine est des plus complexes et d'autre part M. Semmler (4) a montré que le limonène n'est pas réductible par le sodium et l'alcool absolu. On peut dès lors se demander si le limonène possède bien la chaîne $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$, qui cependant est universellement adoptée, ou bien, et c'est l'hypothèse la plus probable, si les propriétés de la chaîne métho-éthénylique ne sont pas totalement modifiées dès que le noyau benzénique qui lui sert de support est remplacé par un noyau hydrobenzénique.

N° 190. — Sur la présence dans le blanc d'œuf d'une substance fibrinogène pouvant se transformer « in vitro » en membranes semi organisées; par M. Armand GAUTIER.

On connaît beaucoup de substances protéiques aptes à s'insolubiliser sous l'influence de divers ferments spécifiques : la caséine, le myonisogène, les agglutinines, le fibrinogène, etc., par exemple. Mais tous ces corps se précipitent sous forme floconneuse en se coagulant, ou, s'ils présentent quelque apparence d'organisation, comme la fibrine, ils se forment au sein d'une humeur pour ainsi dire encore vivante. Existe-t-il des ferments aptes à transformer, même en dehors de toute action vitale, certains albuminoïdes en fibres et faisceaux que la cellule vivante

(1) SCHÜTZENBERGER, *Bull. Soc. chim.* (2), t. 31, p. 482.

(2) TRILLAT, *Comptes rendus*, t. 133, p. 822.

(3) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 27, p. 291.

(4) *D. ch. G.*, t. 34, p. 3122.

r'aurait plus qu'à disposer ensuite en enveloppes et membranes complètes suivant les lois de son développement? Les observations suivantes semblent permettre de répondre à cette question par l'affirmative.

Melsens observait, en 1851, que si dans de l'albumine d'œuf étendue d'eau et filtrée, on fait passer un courant de gaz quelconques (CO^2 , H^2 , Az^2 , O^2) ou si l'on soumet cette solution claire au secouement, même dans le vide, une partie de cette albumine passe peu à peu à l'état insoluble et membraniforme (1).

Je me suis assuré de la réalité de ce singulier phénomène. Les membranules qui se forment ainsi sont blanches, translucides, élastiques, d'une épaisseur de $1/2$ à $1/4$ de mm. On y distingue une substance amorphe, granuleuse, parcourue par des fibres de $1,5$ à 2μ de diamètre, droites ou ondulées, souvent réunies comme en faisceaux.

Il ne faudrait pas croire, avec Melsens, que ce soit l'ovalbumine qui se transforme ainsi peu à peu. Je me suis assuré que sur 100 gr. d'albumine d'œuf calculée sèche, à peine $0^{\text{gr}},6$ à $0^{\text{gr}},7$, s'insolubilisent soit par le passage des gaz, soit par la succussion; les 99 pour cent et plus qui restent refusent absolument de se transformer.

La substance que l'agitation ou le passage des gaz précipite est bien un composé albuminoïde; je lui ai trouvé la composition centésimale : C, 52.85; H, 7.02; Az, 15.71 (2). Les analyses de A. Wurtz, pour l'albumine d'œuf pure, lui ont donné : C, 52.90; H, 7.11; Az, 15.80. Chittenden et Cummin ont obtenu pour la myosine : C, 52.82; H, 7.11; Az, 16.77. C'est d'ailleurs une matière albuminoïde par toutes ses propriétés générales; mais cette substance se rapproche tout particulièrement non de l'ovalbumine, mais de la fibrine du sang et de la myosine des muscles dont elle ne diffère que par des nuances. Comme ces dernières mais plus lentement qu'elles, elle décompose l'eau oxygénée. Comme elles, elle se dissout, plus ou moins difficilement, dans les solutions étendues de sel marin ou de nitre, et ces solutions coagulent légèrement à chaud quand on en sépare l'excès de sels par dialyse. La substance que l'agitation coagule du blanc d'œuf diffère cependant un peu de la fibrine du sang en ce qu'elle se gonfle et dissout difficilement dans l'ammoniaque et les carbonates alcalins étendus.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 33, p. 185.

(2) Traces de cendres formées de phosphates et chlorures alcalins avec un peu de chaux et de magnésie.

Comme pour la fibrine, les membranules dans lesquelles se transforme le générateur soluble présentent l'aspect fibrillaire, et l'agitation hâte le passage de l'état soluble à celui de fibres et membranes ainsi qu'elle le fait également pour le fibrinogène du sang.

Il existe donc dans le blanc d'œuf d'oiseau une globuline soluble tout à fait analogue au fibrinogène du sang ou au myosinogène, capable de passer comme eux à l'état de membranes insolubles, et il m'a paru très probable que, comme pour ces substances, l'agent modificateur devait être un ferment soluble. J'ai pensé que le choc ou le battage de l'albumine avait surtout pour effet, en détruisant les loges membraneuses de l'albumine, de mettre le ferment en contact avec l'*ovofibrinogène* qui dès lors se précipite bientôt au fur et à mesure de sa transformation. Les expériences suivantes confirment cette hypothèse et montrent que l'agitation ne joue qu'un rôle secondaire et non pas nécessaire.

Quatre blancs d'œufs frais, pesant ensemble 140 gr. à l'état humide, furent versés sans agitation sur 4 assiettes plates et séchés rapidement à 38°. La matière sèche pesait 18^{gr},52. On pulvérisa très rigoureusement ce résidu sec au mortier d'agate pour détruire les membranes de l'albumine (et cela dans des conditions où le ferment ne saurait agir), puis on divisa cette poudre en deux parts égales. La première A fut versée avec précaution dans 400 cc. d'eau froide et lavée soigneusement au centrifugeur. On trouva :

Parties membraneuses préexistantes..... A = 0^{gr},970

L'autre partie B fut aussi versée en 400 cc. d'eau (avec addition de 2 gouttes de CS² pour éviter toute altération bactérienne) et le tout fut laissé 7 jours à l'étuve à 39° dans le but de permettre l'action du ferment que la porphyrisation et l'action de l'eau avaient mis dans ses conditions naturelles d'activité. Après centrifugation et lavage très exact on trouve :

Parties insolubles de la portion..... B = 1^{gr},096

La différence B — A = 0^{gr},126 indique la quantité d'*ovofibrinogène* passée à l'état membraneux insoluble pendant l'étuvage.

On voit que, dans cette expérience, pour 100 gr. d'albumine d'œuf, calculée sèche, il s'est produit 1^{gr},36 d'ovofibrine, grâce au mélange intime des diverses parties de l'albumen, et sans que le choc ou l'agitation aient été nécessaires.

A 0^{gr},970 de membranes préexistantes il s'était donc ajouté 0^{gr},126 d'ovofibrine membraniforme de formation nouvelle, soit une augmentation de 12,9 pour cent.

Pour établir complètement l'existence et le rôle du ferment soluble qui paraît causer cette transformation, je ne pouvais ajouter ici la preuve tirée de la destruction de son pouvoir catalysant lorsqu'on porte les solutions à 80° ou 100°. La chaleur, en effet, eût coagulé la totalité des albuminoïdes en expérience. J'ai du recourir à une démonstration plus indirecte. J'ai pensé que l'albumen de l'œuf étant naturellement alcalin, cette alcalinité devait être une condition naturelle nécessaire, ou du moins très favorable, de l'action du ferment membranigène, et que cette action serait atténuée ou disparaîtrait si le milieu était au préalable rendu légèrement acide. C'est ce que l'expérience suivante confirme.

Six blancs d'œuf furent directement reçus en six assiettes plates aussitôt placées à 40° dans six cloches à vide, en évitant de soumettre l'albumen à aucune dilacération. Après 14 heures il était sec; il fut alors finement porphyrisé et divisé en deux parts de même poids A et B. On les reprit l'une et l'autre par 400 cc. d'eau froide et l'on versa dans la partie A de l'acide acétique décinormal jusqu'à rendre le milieu très légèrement acidule. La partie A ainsi traitée et la partie B, qui était restée à l'état alcalin, chacune additionnée d'une boulette de naphthaline, furent placées 6 jours à l'étuve à 37° pour laisser agir le ferment membranigène. Au bout de ce temps, la partie B reçut exactement le volume d'acide acétique qu'avait reçu la partie A, et les deux parts A et B furent encore laissées 48 heures à l'étuve pour assurer, en chaque cas, une égale action de l'acide ajouté. A et B furent ensuite centrifugés, filtrés, lavés soigneusement pour ne conserver que les parties insolubles, enfin desséchées et pesées. On trouva :

Parties insolubles de B	0,5842 ^{gr}
Parties insolubles de A	0,4486
Différence B — A	<u>0,1356</u>

Ainsi, dans le milieu alcalin de l'albumen, milieu évidemment favorable à l'action de ses ferments naturels, la quantité des corps membraniformes s'était accrue à l'étuve de 24 0/0.

De ces diverses observations on peut conclure :

1° Il existe dans l'albumen de l'œuf de poule (et probablement dans ceux des autres oiseaux) une substance albuminoïde l'*ovo-fibrinogène*, analogue au fibrinogène du sang ou au *myosimogène* du muscle vivant, substance qui, sous les influences qui favorisent l'action des ferments spécifiques qui insolubilisent ces corps, se transforme en une globuline insoluble, pseudo-membrani-

forme, très analogue à la fibrine du sang par toutes ses propriétés physiques et chimiques;

2° On trouve environ 1,5 0/0 d'ovofibrinogène dans 100 parties d'albumine d'œuf de poule calculée à l'état sec;

3° L'agitation n'est pas nécessaire à l'insolubilisation de cette substance : elle ne paraît agir qu'en favorisant l'efficacité du ferment et faisant disparaître une sorte de sursaturation de la globuline spécifique qu'il a modifié;

4° La dissolution dans l'eau, la chaleur, l'alcalinité du milieu, conditions qui favorisent l'action des ferments cellulaires animaux, et particulièrement de la fibrinase, favorisent aussi les transformations de l'ovofibrinogène en ovofibrine;

5° Des ferments analogues à la fibrinase et à la caséase sont certainement contenus dans beaucoup d'organes et de tissus, mais l'ovofibrinase de l'œuf d'oiseau est remarquable par l'aptitude qu'elle possède de transférer, même *in vitro*, une sorte de pseudo-organisation à l'albuminoïde spécifique qu'elle insolubilise. Il ne reste plus aux forces organisatrices de la vie qu'à disposer cette matière fibrillaire suivant les lois qui régissent les formes histologiques de la cellule ou du tissu.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur le dosage de la lécithine dans le lait; BORDAS et Sig. de RACZKOWSKI (*C. R.*, t. 134, p. 1592; 30.6.1902). — Les auteurs dosent l'ac. phosphoglycérique de la façon suivante: 100 cc. de lait sont versés dans un mélange d'alcool à 95 0/0 100 cc., eau 100 cc. et ac. acétique 10 gouttes; le coagulum filtré est lavé à trois reprises avec 50 cc. d'alcool chaud, l'extrait alcoolique est distillé à sec et le résidu repris par un mélange éthéro alcoolique à parties égales. Le filtrat évaporé est saponifié par KOH ou Ba(OH)² puis le savon formé est décomposé par l'eau acidulée azotique, les acides gras sont séparés, la liqueur est évaporée à sec et enfin le résidu est oxydé par la méthode de Ch. Marie (*C. R.*, t. 129, p. 466). Le phosphore étant pesé à l'état de pyrophosphate de Mg, on multiplie par 1,5495 pour avoir le poids d'ac. phosphoglycérique.

R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 191. — Sur la réaction acide des aluns et l'influence de cette acidité sur l'insolubilisation de la gélatine dans le cas de l'alun de chrome; par MM. LUMIÈRE et SEYEWETZ.

Si l'on ajoute un alcali dans une solution d'alun de chrome, de fer ou d'alun ordinaire, on constate que l'on peut en introduire une quantité relativement grande sans déterminer la précipitation d'oxydes de chrome, d'aluminium ou de fer.

Parmi ces trois aluns, celui de chrome possède, comme on le sait, la curieuse propriété de former avec la gélatine un composé résistant complètement à l'action de l'eau bouillante tandis que les autres aluns rendent seulement la gélatine moins soluble.

Namias a déjà signalé (1), et nous l'avons également constaté, que l'acidité de l'alun de chrome atténue l'action insolubilisante que cette substance exerce sur la gélatine. Nous avons recherché :

1° La cause pour laquelle les aluns peuvent être additionnés d'alcali en quantité notable sans donner lieu à des précipitations d'oxydes. On a déterminé à quelle quantité d'alcali correspond pour chaque alun la formation du précipité persistant d'oxyde ;

2° La différence entre l'insolubilisation par l'alun de chrome neutralisé et l'alun de chrome non-neutralisé, afin d'en déduire les meilleures conditions à remplir pour obtenir l'insolubilisation la plus complète.

A. — Etude de la réaction acide des aluns.

I. — Nous avons pu facilement nous convaincre que ce n'est pas par suite de la présence d'acide libre que les aluns ne peuvent être précipités que par une assez grande quantité d'alcali, car des cristallisations répétées ne font pas disparaître cette propriété.

Si l'on soumet par exemple, de l'alun de chrome pur à cinq recristallisations successives, on constate que pour obtenir un préci-

(1) NAMIAS, *Photographische Correspondenz*, août 1902, p. 446.

pité persistant de sesquioxyde de chrome, l'alun exige la même quantité d'alcali après la cinquième cristallisation par exemple qu'après la première; de plus, le dosage de l'acide sulfurique total dans l'alun correspond à la formule $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3\text{SO}^4\text{K}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$, après la cinquième cristallisation comme après la première.

Nous avons dosé la quantilé de soude qu'il faut ajouter à des solutions titrées des trois aluns cités précédemment pour obtenir un louche persistant d'oxyde de chrome, d'aluminium ou de fer.

En rapportant cette quantité de soude à 100 gr. d'alun, nous avons trouvé qu'elle correspond à 8^{gr},435 d'acide sulfurique pour l'alun de chrome, dissous soit à froid, soit à 50°, et seulement à 5^{gr},134 pour l'alun ordinaire et pour l'alun de fer. C'est l'alun de chrome qui exige donc la plus forte proportion d'alcali. L'alun de fer présente une particularité, le précipité d'oxyde commence à se produire lorsqu'on a ajouté une quantité d'alcali correspondant à une acidité comprise entre 1^{cc},78 et 2^{cc},567 de SO^4H^2 , mais le louche disparaît au bout de quelques instants, en même temps que la couleur de la solution devient plus foncée, probablement par formation d'un sel basique.

Ce n'est qu'après l'addition d'une quantité d'alcali correspondant à 5^{gr},134 de SO^4H^2 pour 100 gr. d'alun que le louche persiste.

Dans le cas particulier du chrome, si l'on fait la dissolution dans l'eau bouillante au lieu d'opérer à froid ou à la température de 50°, la quantité d'alcali nécessaire pour obtenir un précipité persistant augmente notablement et correspond pour 100 gr. d'alun à 12^{gr},8 de SO^4H^2 au lieu de 8^{gr},435.

II. — Comparons les quantités d'acide sulfurique libre que nous a donné le titrage alcalimétrique des aluns, avec celles qui seraient libérées dans la formation d'un sel basique analogue par exemple à l'alun de chrome vert prenant naissance à partir de l'alun violet, d'après l'hypothèse de Recoura.



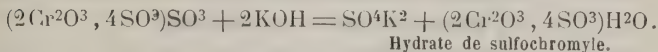
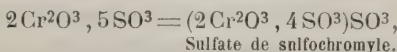
Le calcul montre que dans ce cas (avec libération d'une molécule d'acide sulfurique pour deux molécules d'alun), les quantités respectives d'acide sont :

4,9 ^{gr}	pour 100 gr. d'alun de chrome.
4,9	— de fer.
5,7	— ordinaire.

Pour l'alun de chrome, la quantité d'acide calculée 4^{gr},9 est plus forte que la moitié de celle trouvée (8^{gr},435), avec l'alun dissous à froid ou dans de l'eau à 50°. Elle est au contraire plus faible que

cette moitié avec l'alun dissous dans l'eau bouillante qui titre 12^{gr},8 d'acide sulfurique. Pour les deux autres aluns les quantités d'acides calculées correspondent à peu près à celles trouvées soit à 1 SO³ libéré par deux molécules d'alun.

Dans le cas de l'alun de chrome, on pourrait peut-être supposer qu'il se produise les réactions suivantes : dans une première phase sous l'influence de l'alcali, formation du sel basique vert analogue à celui obtenu par chauffage de l'alun violet, dans une deuxième phase, en présence de l'excès d'alcali, dédoublement de ce sel considéré par Recoura comme le sulfate du radical sulfochromyle, en hydrate de sulfochromyle et acide sulfurique.



Il y aurait donc au total 2 SO³ libérés sous l'influence de l'alcali, ce qui correspondrait sensiblement à la quantité trouvée par le titrage de l'alun dissous à froid ou dans l'eau à 50°.

Du reste, on ne peut déduire exactement de ces titrages, la formule du sel basique formé, car la réaction est probablement incomplète.

B. — *Influence de l'acidité de l'alun de chrome sur l'insolubilisation de la gélatine.*

Pour étudier l'influence de l'acidité de l'alun de chrome sur l'insolubilisation de la gélatine, on a d'abord opéré sur l'alun de chrome pur, mais non neutralisé par un alcali. Nous avons recherché dans ce cas l'influence de la concentration de la solution de gélatine et pour une même concentration l'influence de quantité d'alun de chrome. On a fait trois séries d'essais avec des solutions de gélatine à 5, 10 et 20 0/0. Pour chaque concentration on a prélevé cinq portions de 20 cc. et ajouté des quantités croissantes d'une solution d'alun de chrome à 20 0/0 : 1 cc., 5 cc., 10 cc., 15 cc. et 20 cc. Dans chaque flacon on a ramené le volume à 40 cc. par addition d'eau. Après avoir laissé solidifier ces mélanges, on a essayé leur résistance à l'eau bouillante et on a constaté ce qui suit :

1° *En ce qui concerne la solidification de la gélatine.* Pour une même quantité d'alun de chrome elle a lieu d'autant plus vite que la solution renferme plus de gélatine, et pour une même quantité de gélatine, elle est d'autant plus rapide qu'il y a moins de sel de chrome.

2° *En ce qui concerne la résistance à l'eau bouillante.* Avec la solution de gélatine à 5 0/0 aucun des mélanges ne résiste à l'action de l'eau bouillante.

Avec la solution de gélatine à 10 0/0, les mélanges fondent à 100°, sauf ceux où l'on a employé 1 ou 5 cc. de solution d'alun de chrome.

Avec la solution de gélatine à 20 0/0, les mélanges résistent à l'action de l'eau bouillante.

A priori, il paraît anormal que l'excès d'alun de chrome soit défavorable à l'insolubilisation de la gélatine.

L'alun neutralisé par un alcali jusqu'à formation d'un léger précipité persistant ne présente plus cette anomalie : l'insolubilisation de la gélatine croît jusqu'à certaine limite avec la quantité d'alun de chrome ajoutée, puis elle reste constante (1).

Nous avons recherché quelle est, pour une quantité déterminée d'alun de chrome neutre, la quantité maximum d'acide chlorhydrique (21° B), que l'on peut ajouter à une solution de gélatine à 20 0/0, sans en empêcher l'insolubilisation. Pour 20 cc. de solution de gélatine à 20 0/0, additionnés de 5 cc. d'alun de chrome à 20 0/0 (neutralisé), cette quantité d'acide est de 0° 15.

Les résultats que nous avons obtenus en étudiant l'influence de la quantité d'alun de chrome non neutralisé sur l'insolubilisation de la gélatine, peuvent paraître anormaux.

On ne conçoit pas, *a priori*, pourquoi un excès d'alun de chrome peut être défavorable à l'insolubilisation de la gélatine. Puisque cette anomalie ne subsiste pas lorsqu'on emploie de l'alun neutralisé par un alcali, on peut supposer qu'elle est uniquement due à la réaction acide de l'alun de chrome. En effet, à partir d'une certaine teneur de la gélatine en alun de chrome, l'insolubilisation maximum est atteinte, mais l'acidité croît au fur et à mesure que la quantité d'alun de chrome augmente. L'acide détruisant l'effet produit par l'alun, on conçoit que la gélatine tende à redevenir soluble au fur et à mesure que la quantité d'alun de chrome acide augmente.

Conclusions. — Lorsqu'on voudra insolubiliser la gélatine par l'alun de chrome, il conviendra donc, comme l'a indiqué Namias,

(1) Les essais faits avec l'alun de chrome ont été répétés comparativement avec le sulfate, le nitrate et le chlorure chromique. On a trouvé que ces composés, qui insolubilisent tous la gélatine dans les mêmes conditions que l'alun, ne présentent aucun avantage sur ce dernier. Au contraire, comme ils cristallisent difficilement et seulement en liqueur acide, ils renferment des quantités d'acide libre variables. On devra donc, pour neutraliser l'acidité de ces composés, ajouter une quantité d'alcali variable et plus grande que pour l'alun.

d'additionner l'alun d'alcali jusqu'à obtention d'un léger précipité persistant.

Dans le cas où l'alun de chrome entrera dans la composition d'un bain contenant en même temps d'autres substances, il faudra donc que la réaction du bain ainsi formé ne soit pas acide, si l'on veut obtenir le maximum d'effet sur la gélatine.

N° 192. — Sur le dosage de l'acide sulfureux par liqueur titrée d'iode ; par M. A. BERG.

En 1887, dans un mémoire ayant pour objet l'étude du dosage de l'acide sulfureux par la méthode de Bunsen, M. Volhard a été amené à étudier avec beaucoup de soin les réactions qui se produisent quand on met en présence des solutions d'acide iodhydrique et d'acide sulfureux : il se produit dans ce cas une coloration jaune. D'après M. Volhard (1), cette coloration indiquerait la formation d'acide hydrosulfureux. Il m'est impossible de partager sa manière de voir et les faits que je vais rapporter me font plutôt admettre les idées de M. Péchard. Ce savant (2), en faisant agir l'anhydride sulfureux gazeux sur l'iodure de potassium sec, a obtenu une combinaison jaune dont il a mesuré la tension de dissociation et dont la formule est $KISO^2$. M. Péchard pense que la même combinaison se produit encore quand on opère en présence de l'eau.

M. Volhard s'appuie pour admettre la présence de l'acide hydrosulfureux dans les solutions jaunes : 1° sur leur couleur ; 2° sur ce que, d'après lui, elles ont des propriétés réductrices plus marquées que les solutions correspondantes d'acide sulfureux ; elles décoloreraient *instantanément* les solutions d'indigo (3).

Il est facile de voir que la solution d'acide hydrosulfureux, telle qu'on l'obtient en agitant une solution d'acide sulfureux avec du zinc, est jaune rougeâtre et non jaune verdâtre comme les mélanges de solutions d'acide sulfureux et d'acide iodhydrique ou d'iodures.

Quant à ce qui a rapport aux propriétés réductrices, j'ai observé qu'il y a une grande différence entre la solution d'acide hydrosulfureux qui décolore instantanément une solution assez colorée d'indigo à la dose de deux ou trois gouttes et les solutions d'acide sulfureux additionnées d'acide iodhydrique ou d'iodures qui ne la

(1) *Liebig's Annalen*, t. 242, p. 93.

(2) *Comptes rendus*, t. 130, p. 1188.

(3) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 673.

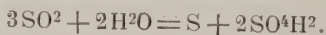
décolorent que faiblement et pas sensiblement plus que ne le fait l'acide sulfureux seul.

A ces différences entre les deux sortes de solutions vient s'en ajouter une encore plus importante fournie par leur action sur l'iodomercurate de potassium. L'acide hydrosulfureux le réduit immédiatement à faible dose en donnant un précipité gris de mercure, tandis que les autres solutions sont absolument sans action, quelle que soit la proportion dans laquelle on les emploie.

Les faits que je viens d'invoquer, s'ils ne permettent pas d'affirmer que la coloration jaune est due à la formation d'une combinaison analogue à celle obtenue par M. Péchard, nous autorisent cependant à révoquer en doute la présence de l'acide hydrosulfureux dans ce mélange aqueux, contrairement à l'opinion de M. Volhard.

Il est un autre point du travail de M. Volhard au sujet duquel je ne saurais partager son opinion. Tout le monde connaît la méthode de dosage de l'acide sulfureux par liqueur titrée d'iode découverte par Bunsen. On sait aussi que cet auteur n'admet l'exactitude de ce dosage que si on opère avec des solutions très étendues d'acide sulfureux (0,03 à 0,04 0/0). Pour des concentrations plus fortes, la méthode donne des nombres inférieurs à ceux que l'on devrait obtenir théoriquement, fait que Bunsen attribue à la réaction produite entre les acides sulfurique et iodhydrique formés tout d'abord. Plusieurs auteurs ont étudié cette question : la plupart d'entre eux ont confirmé les irrégularités observées par Bunsen sans admettre l'explication qu'il donne du phénomène ; d'autres regardent la méthode comme exacte ; tous sont d'accord sur ce point, que l'on obtient les résultats théoriques si on fait tomber l'acide sulfureux dans la liqueur d'iode au lieu de faire l'inverse.

Volhard, après avoir vérifié les irrégularités précédentes qui, d'après ses recherches, peuvent aller jusqu'à un déficit du quart de l'acide sulfureux présent dans des solutions à 2 0/0, explique ce fait par la décomposition, pendant le titrage, d'une partie de ce corps en soufre et acide sulfurique sous l'influence de l'acide iodhydrique qui prend naissance. Il a, en effet, montré que cette décomposition se fait suivant la formule :



Or j'ai pu, dans un travail concernant le même sujet (1), me convaincre de la lenteur de cette décomposition puisque, lorsqu'on

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 499.

mélange des solutions d'acide sulfureux et d'acide iodhydrique dans des conditions plus favorables que celles qui sont réalisées dans un titrage, il ne s'écoule pas moins de 4 à 5 jours avant que le liquide se trouble par précipitation des premières portions de soufre.

Il est dès lors très peu vraisemblable que cette décomposition puisse intervenir pour fausser l'analyse.

D'ailleurs, n'est-il pas plus simple d'invoquer, pour expliquer les anomalies signalées, les deux faits suivants :

1° L'acide sulfureux étant oxydable au contact de l'air, cette oxydation peut se produire pendant le titrage ;

2° Les solutions d'acide sulfureux, même diluées, répandent fortement l'odeur de ce corps, ce qui indique sa diffusion dans l'atmosphère et par suite sa disparition partielle de la solution.

Il était dès lors indiqué d'étudier le procédé Bunsen en éloignant ces deux causes d'inexactitude. C'est ce que j'ai fait de la façon suivante.

Un flacon de Woelf de 500 cc. porte, au moyen de bouchons de caoutchouc, sur ses deux tubulures latérales, deux burettes à robinet contenant l'une la solution d'acide sulfureux à examiner, l'autre la liqueur titrée d'iode. Dans la tubulure centrale pénètrent deux tubes qui permettent de faire passer dans le flacon un courant d'acide carbonique. Ces tubes sont recourbés trois fois à angle droit à l'extérieur, leurs portions terminales étant horizontales, et portant chacune un morceau de tube de caoutchouc sur lequel est placée une pince à vis ; toute cette partie plonge dans de l'eau bouillie.

Après avoir chassé l'air de l'appareil par l'acide carbonique, on ferme au moyen de la pince le tube d'arrivée du gaz ; on aspire par le second tube de façon à produire dans le flacon une dépression suffisante pour permettre l'introduction dans ce dernier des liquides contenus dans les burettes ; enfin on serre la seconde pince.

On laisse d'abord couler un volume déterminé de la solution sulfureuse, puis la liqueur d'iode jusqu'à ce qu'il y ait un peu d'iode libre refusant de disparaître par une agitation prolongée. Tout l'acide sulfureux, aussi bien celui qui est en solution que celui qui s'est diffusé dans l'atmosphère de l'appareil, a alors disparu. On desserre les pinces à vis, ce qui laisse pénétrer de l'eau bouillie dans les tubes et en chasse le peu d'acide sulfureux qui pourrait s'y trouver. On dose enfin l'excès d'iode par l'hyposulfite.

On refait ensuite la même opération, mais en laissant couler

d'abord un volume de liqueur d'iode plus que suffisant pour oxyder l'acide sulfureux qu'on introduit ensuite. Dans ces conditions on sait que le dosage est exact.

J'ai opéré de cette façon sur des solutions de concentrations diverses en acide sulfureux en me servant de liqueurs d'iode de titre variant, suivant les cas, de 1/5 à 1/250 d'atome de ce métal-loïde par litre. Dans le tableau suivant, les volumes de liqueur titrée ainsi employés ont été exprimés en liqueur d'iode à 1/10 d'atome ou 12^{gr},7 par litre et rapportés à 10 cc. de solution sulfureuse :

TITRAGE EN VERSANT SO ² DANS I.		TITRAGE EN VERSANT I DANS SO ² .		
SO ² % réel.	Volume de liq. d'iode.	Durée du titrage.	Vol. de liq. I.	SO ² % trouvé.
	cc		cc	
0,105	3,27	10 m.	3,35	0,107
0,518	16,2	10	16,0	0,512
0,998	31,2	10	31,3	1,00
1,93	60,2	10	60,4	1,99
		45	60,6	2,06
5,62	175,6	10	176,0	5,74
		45	177,2	6,13

A l'inspection de ces chiffres, on voit que la concordance entre les nombres fournis par les deux façons d'opérer est très satisfaisante pour les concentrations inférieures à 1 0/0. Pour les concentrations supérieures on constate un désaccord, mais qui, chose curieuse, est en sens inverse de ce que l'on pouvait attendre : on trouve plus d'acide sulfureux qu'il n'y en a réellement dans la solution. Ce fait est dû, comme je m'en suis assuré, à ce que la petite quantité de solution sulfureuse qui reste entre la clef du robinet et l'extrémité du bec de la burette émet du gaz pendant tout le temps du titrage, gaz qui vient s'ajouter à celui de la solution employée. Aussi la différence observée est-elle d'autant plus grande que le titrage a duré plus longtemps.

Afin de faire disparaître cette cause d'erreur, j'ai modifié le mode opératoire en substituant à la burette contenant la solution sulfureuse un tube scellé, effilé aux deux extrémités et dans lequel on a enfermé un poids déterminé de solution à étudier. La pointe supérieure est coiffée d'un tube en caoutchouc porteur d'une pince. Grâce à l'élasticité du bouchon de caoutchouc, on peut, lorsqu'on a comme précédemment chassé l'air et fait un vide partiel, casser la pointe inférieure du tube en la faisant porter à

faux sur la paroi interne de la tubulure du flacon; on casse ensuite la pointe supérieure à travers le caoutchouc, et en mettant ce dernier en communication avec l'appareil à acide carbonique et desserrant la pince, on laisse écouler le liquide dans le flacon. On termine comme plus haut en ayant soin à la fin de faire passer de l'eau bouillie à travers le tube effilé afin de ne perdre aucune trace d'acide sulfureux.

On obtient ainsi les résultats suivants :

TITRAGE EN VERSANT SO^2 DANS I.		TITRAGE EN VERSANT I DANS SO^2 .		
SO^2 ‰ réel.	Vol. liq. I.	Durée du titrage.	Vol. liq. I.	SO^2 ‰ trouvé.
5,35	^{cc} 167,4	45 m.	^{cc} 167,0	5,34
6,82	213,2	45	213,6	6,83

On voit donc finalement que l'on obtient une grande concordance entre les nombres obtenus dans les deux dosages, quelle que soit la concentration de l'acide sulfureux (jusqu'à près de 7 0/0) et quel que soit le temps employé à faire le titrage (jusqu'à 45 minutes). La méthode de Bunsen donne donc des résultats exacts, à condition de se mettre à l'abri du contact de l'air et d'empêcher toute perte d'acide sulfureux par diffusion.

Il restait à chercher quelle est la part qui revient à chacune des deux causes d'erreur.

1° *Oxydation*. — Pour étudier l'influence de l'oxydation, j'ai refait les mêmes titrages que précédemment, mais en laissant le flacon plein d'air. Comme on pouvait s'y attendre, les nombres ainsi obtenus varient avec la durée de l'opération et l'agitation plus ou moins forte imprimée au liquide. Je ne donnerai que quelques-uns d'entre eux pour indiquer approximativement la grandeur des discordances observées.

TITRAGE EN VERSANT SO^2 DANS I.		TITRAGE EN VERSANT I DANS SO^2 .		
SO^2 ‰ réel.	Vol. liq. I.	Vol. liq. I.	Perte SO^2 pour 10 cc.	Perte pour 100 p. SO^2 .
5,62	^{cc} 173,6	^{cc} 170,2	^{gr} 0,0173	3,0
1,98	60,2	58,8	0,0044	2,3
0,998	31,2	30,8	0,0013	1,3

Ces chiffres montrent que l'oxydation, tout en n'étant pas négligeable, ne constitue pas la cause principale des irrégularités observées par les divers auteurs. Je croyais que cette oxydation était beaucoup plus importante, car, s'il est vrai que l'acide sulfureux en solution s'oxyde avec lenteur au contact de l'air, j'ai constaté que cette oxydation devenait beaucoup plus rapide en présence d'iodures ou d'acide iodhydrique. Pour s'en convaincre, il suffit d'agiter dans deux flacons identiques pleins d'air : d'une part 10 cc. de solution d'acide sulfureux, d'autre part la même quantité de solution additionnée de 1 gr. d'iodure de potassium. Après 10 minutes, si on verse un sel de baryum dans les deux flacons, il se produit un léger louche dans le premier, tandis que dans le second il se forme un abondant précipité de sulfate de baryte.

Si on fait l'opération précédente dans une éprouvette graduée contenant un volume déterminé d'air, on peut observer que l'absorption d'oxygène est beaucoup plus forte en présence de l'iodure qu'en son absence (environ 13 fois).

Il y a là un phénomène intéressant que je me propose d'étudier de plus près.

2° *Diffusion*. — C'est la cause principale des erreurs des dosages. Pour l'observer, je place 10 cc. d'une solution sulfureuse, dont le titre est connu, dans un vase conique à large ouverture et je communique au liquide pendant une minute un mouvement giratoire analogue à celui que l'on produit pendant un titrage. Après avoir soufflé légèrement dans le récipient pour en renouveler l'atmosphère, je verse brusquement son contenu ainsi que le produit de son lavage à l'eau bouillie dans un excès de liqueur d'iode. J'ai ainsi trouvé les nombres suivants que je ne donne également que comme une approximation.

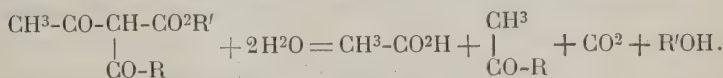
TITRAGE EN VERSANT SO ² DANS I.		TITRAGE EN VERSANT SO ² DANS I APRÈS AGITATION.		
SO ² % réel.	Vol. liq. I.	Vol. liq. I.	Perte SO ² pour 10 cc.	Perte pour 100 p. SO ² .
	cc	cc	gr	
5,62	175,6	97,0	0,251	44,7
1,93	60,2	40,6	0,0627	32,5
0,998	31,2	21,8	0,0299	30,0
0,518	16,2	12,4	0,0125	24,1
0,1056	3,30	2,70	0,0019	18,1
0,0423	1,27	1,16	0,0006	13,8

On voit quelle est l'importance de la perte de l'acide sulfureux dans ces conditions puisqu'elle atteint presque la moitié de l'acide pour les solutions à environ 6 0/0 et est encore de 14 0/0 pour des solutions très étendues à 0,04 0/0.

Contrairement à l'hypothèse de M. Volhard, la décomposition de l'acide sulfureux en soufre et acide sulfurique n'intervient donc en aucune façon dans le dosage. Il en est de même de la réaction de l'acide sulfurique sur l'acide iodhydrique invoquée par Bunsen. Les seules causes qui rendent les dosages inexacts sont l'oxydation et la diffusion de l'acide sulfureux au contact de l'air, causes qui ne peuvent se produire lorsqu'on verse l'acide sulfureux dans la liqueur d'iode.

N° 193. — Synthèses de cétones et d'acylacétones (1) en partant des éthers C-acylacétiques; par MM. L. BOUVEAULT et A. BONGERT.

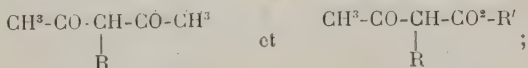
Cétones. — Quand on chauffe en tube scellé à 130-140° un éther C-acylacétique avec de l'acide chlorhydrique concentré, on obtient de l'acide carbonique, de l'alcool, de l'acide acétique et une cétone, suivant l'équation :



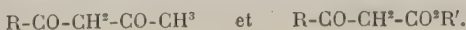
On obtient exactement les mêmes produits en employant un excès de potasse étendue et bouillante.

La réaction est quasi intégrale; nous l'avons appliquée en particulier au C-butyrylacétylacétate de méthyle qui nous a fourni de la méthylpropylcétone que nous avons caractérisée par son point d'ébullition et son odeur spéciale. Nous en avons préparé la *semi-carbazone* qui n'était pas encore connue et qui pourra servir

(1) Nous employons les termes *acylacétones*, *éthers acylacétiques*, au lieu d'*homologues supérieurs de l'acétylacétone* et des *éthers acétylacétiques*, parce que ces derniers termes ont toujours désigné jusqu'ici les dérivés et substitués



acylacétones et éthers acylacétiques s'appliquent aux composés très différents

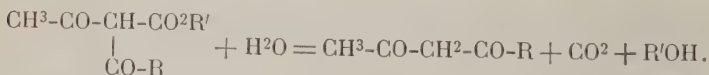


dorénavant à la caractériser. Elle forme de fines aiguilles insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et dans les dissolvants organiques et fondant à 112°. Trouvé : C, 50.59; H, 9.37; Az, 29.34 — calculé pour $C^6H^{13}Az^3O$: C, 50.35; H, 9.09; Az, 29.37.

Si l'on se souvient du mode d'obtention des éthers C.-acylacétylacétiques, on reconnaîtra que ce procédé est de beaucoup le plus avantageux pour transformer un acide $R-CO^2H$ en la cétone $R-CO-CH^3$.

Acylacétones. — Il nous a semblé probable que la formation d'une monocétone dans l'action de l'acide chlorhydrique devait être due à une réaction secondaire. Aussi avons-nous cherché à employer un réactif moins énergique et réduisant la molécule primitive en un moins grand nombre de fragments.

Si l'on chauffe avec de l'eau à 140-150° en tube scellé un éther C.-acylacétylacétique, on obtient avec la plus grande netteté la réaction suivante :



Il se fait une acylacétone, de l'acide carbonique et de l'alcool correspondant à l'éther acétylacétique qui a servi de matière première.

La transformation des éthers acylacétylacétiques en acylacétones au moyen de l'eau a été réalisée dès 1883 par MM. E. Fischer et Kuzel (*D. ch. G.*, t. 16, p. 33 et 2239; *Bull. Soc. chim.*, t. 40, p. 230, et t. 42, p. 359), qui obtinrent ainsi l'o.-nitrocinnamylacétone et la benzoylacétone, les premières β -dicétones connues. Cette méthode, qui n'avait donné aux deux savants allemands que des rendements assez médiocres, ne fut pas appliquée dans la série grasse. Bien plus, le seul acylacétylacétate connu avant nos recherches, le diacétylacétate, a été soumis à l'action de l'eau par M. H. Elion (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 3, p. 245; *Bull. Soc. chim.*, t. 44, p. 523), qui n'a pas obtenu l'acétylacétone. Nous avons pu, au contraire, opérer ce dédoublement dans d'excellentes conditions, et nous avons constaté qu'il constitue une réaction tout à fait générale et un mode de préparation des acylacétones d'autant plus précieux que le seul procédé connu, dû à M. Claisen (*Bull.*, t. 1, p. 496), ne donne pas de bons rendements. Nous indiquons le détail de la préparation de la *butyrylacétone* provenant de l'action de l'eau sur le C.-butyrylacétylacétate de méthyle.

On agite le contenu des tubes avec de l'éther, on chasse ce dernier au bain-marie et le produit restant est distillé dans le vide. On recueille tout ce qui passe avant 100° sous 20 mm. On agite vigoureusement cette portion avec une solution d'acétate neutre de cuivre. Toute l'huile disparaît; en même temps, il se précipite des cristaux bleus à reflets blanchâtres qu'on lave à l'eau et que l'on dessèche; on les dissout ensuite dans l'alcool bouillant et on y ajoute de l'eau chaude jusqu'à formation d'un louche. Par refroidissement, il se dépose de petits cristaux d'un bleu blanchâtre fondant à 161° . Ces cristaux constituent le sel de cuivre de la butyrylacétone; pour l'en régénérer, on met le sel en suspension dans l'éther dans lequel il est un peu soluble et on agite le tout avec l'acide chlorhydrique à 20 0/0 jusqu'à ce que tous les cristaux soient dissous et l'éther décoloré, puis on dessèche l'éther sur du chlorure de calcium. On chasse cet éther au bain-marie et le produit restant est distillé dans le vide; il passe à $69-70^{\circ}$ sous 20 mm. un liquide incolore, à odeur de fruits, acide au tournesol, colorant en rouge une solution alcoolique de perchlorure de fer, distillable avec la vapeur d'eau et dont la composition est représentée par la formule $C^7H^{12}O^2$. Trouvé : C, 65.38; H, 9.43 — calculé pour $C^7H^{12}O^2$: C, 65.62; H, 9.37.

Ce produit constitue la butyrylacétone, comme le montrent son analyse et son sel de cuivre identique à celui déjà obtenu par Claisen et Ehrardt (1) dans l'action du sodium sur un mélange d'acétate d'éthyle et de méthylpropylcétone.

Le rendement atteint 70 0/0 de la théorie.

Il est absolument nécessaire de passer par le sel de cuivre pour avoir ce produit tout-à-fait pur, car l'huile, quoique passant dès le début à point fixe, ne donne pas de résultats satisfaisants à l'analyse. On trouve toujours environ 1 0/0 de carbone en moins.

On obtient par un procédé identique, en partant du C-isovalérylacétylacétate de méthyle, l'*isovalérylacétone* qui constitue un liquide incolore, d'odeur de fruits très agréable, acide au tournesol, bouillant à 76° sous 19 mm. et colorant en rouge une solution de chlorure ferrique; $D_4^0 = 0,936$. Trouvé : C, 67.52; H, 10.12 — calculé pour $C^8H^{14}O^2$: C, 67.60; H, 9.86.

Son sel de cuivre d'où il est nécessaire de la régénérer pour l'avoir pure est purifié par cristallisation dans l'alcool aqueux. Il forme de très petits cristaux d'un bleu pâle, insolubles dans l'éther

(1) L. CLAISEN et E. EHRLARDT, *D. ch. G.*, t. 22, p. 1009.

de pétrole, peu solubles dans l'éther ordinaire. Il fond à 142° . Trouvé : C, 55.43; H, 7.53; Cu, 18.21 — calculé pour $(C^3H^{13}O^2)^2Cu$: C, 55.46; H, 7.52; Cu, 18.38.

La caproylacétone constitue également un liquide à odeur de fruits très agréable, bouillant à 100° sous 20 mm. Refroidie fortement elle cristallise et fond ensuite à -18° . $D_4^0 = 0,936$. Trouvé : C, 68.95; H, 10.28 — calculé pour $C^9H^{16}O^2$: C, 69.24; H, 10.26.

Son sel de cuivre constitue de petits cristaux d'un bleu pâle, très solubles dans les solvants organiques; il fond à 136° . Trouvé : C, 57.82; H, 8.25; Cu, 17.03 — calculé pour $(C^9H^{15}O^2)^2Cu$: C, 57.83; H, 8.03; Cu, 17.00.

Notre caproylacétone est identique au produit décrit par MM. Moureu et Delange (*Bull. Soc. chim.*, t. 25, p. 306) sous le nom d'acétylcaproylméthane, et obtenu par hydratation de l'acétylœnanthylidène.

Il était intéressant de rechercher si nos acylacétones possèdent toutes les curieuses propriétés qu'on a trouvées à leur homologue inférieur l'acétylacétone et dans quelle mesure. Pour répondre à cette question nous avons soumis à une étude plus approfondie la butyrylacétone.

Etude de la butyrylacétone. — On obtient son sel de sodium en traitant par le sodium en fil cette dicétone dissoute dans l'éther absolu. Il est bon de n'opérer qu'en petit ou par additions successives, car la réaction est très vive. En effet, le dérivé sodé qui prend naissance, étant soluble dans l'éther anhydre, laisse constamment le sodium à nu et permet ainsi une attaque continue et rapide de ce dernier. C'est ce qui explique le dégagement considérable de chaleur produit par la réaction. En laissant reposer 24 heures à l'abri de l'humidité, il se dépose sur les parois du ballon de beaux petits cristaux blancs qu'il suffit d'essorer, de bien laver à l'éther anhydre et de placer dans le vide sur l'acide sulfurique pour les avoir purs et analysables. Le sel sodé ainsi obtenu fond à 152° , il est hygroscopique. De petites quantités d'eau le rendent gras et le transforment en un produit analogue au savon de potasse du commerce. De la solution éthérée, on peut encore obtenir du sel en la concentrant sous pression réduite. Trouvé : Na, 15.51 — calculé pour $C^7H^{14}O^2Na$: Na, 15.34.

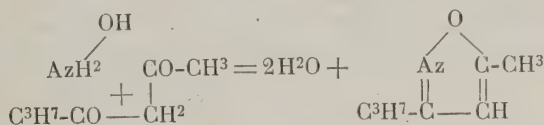
Ce dérivé sodé se transforme d'une manière théorique en dicétone substituée quand on le traite par un iodure alcoolique, mais il vaut mieux opérer en solution dans l'alcool absolu. Avec l'iodure de méthyle et le méthylate de sodium, on obtient très aisément

la *méthylbutyrylacétone* $\text{C}^3\text{H}^7\text{-CO-CH-CO-CH}^3$ liquide incolore,
 CH^3
 d'odeur agréable, bouillant à 89-90° sous 20 mm.; $\text{D}_4^{20} = 0,955$.
 Trouvé : C, 67.41 ; H, 10.06 — calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^2$: C, 67.60 ;
 H, 7.85.

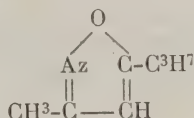
Cette dicétone monosubstituée donne avec le chlorure ferrique une coloration d'un rouge violacé intense au lieu du rouge des dicétone non substituées. Son *sel de cuivre* se présente par agitation avec une solution neutre d'acétate de cuivre sous forme d'un précipité vert sale. Purifié par cristallisation dans un mélange bouillant de chloroforme et d'alcool, il forme de fines aiguilles d'un gris verdâtre, fondant à 163°. Trouvé : C, 55.60 ; H, 7.79 — calculé pour $(\text{C}^8\text{H}^{13}\text{O}^2)\text{Cu}$: C, 55.57 ; H, 7.52.

La méthylbutyrylacétone se dissout dans les alcalis étendus et s'y hydrolyse lentement en acétate et éthylpropylcétone.

La butyrylacétone se condense avec l'hydroxylamine en donnant un *propylméthylisoxazol* ; il suffit de la traiter en solution hydro-alcoolique par le chlorhydrate d'hydroxylamine et le carbonate de sodium :



ou



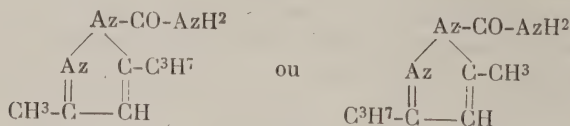
Le *méthylpropylisoxazol* est un liquide huileux, d'une forte odeur alcaloïdique, bouillant à 75-76° sous 20 mm. Trouvé : C, 67.16 ; H, 9.12 ; Az, 11.05 — calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{AzO}$: C, 67.20 ; H, 8.80 ; Az, 11.20.

On obtient avec la même facilité un *méthylpropylpyrazol* ou peut être un mélange des deux isomères en traitant la butyrylacétone par le sulfate d'hydrazine et l'acétate de sodium. C'est un liquide incolore et visqueux, d'odeur vireuse, bouillant à 136-137° sous 20 mm. Trouvé : C, 67.69 ; H, 9.90 ; Az, 22.44 — calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{Az}^2$: C, 67.74 ; H, 9.67 ; Az, 22.58.

Dans l'intention d'obtenir un dérivé cristallisé caractéristique, nous avons traité ce dérivé pyrazolique par le chlorure de benzoyle en présence de pyridine. La réaction se fait avec la plus grande facilité, mais le *benzoylméthylpropylpyrazol* est encore liquide.

Il distille dans le vide à température élevée. Trouvé : C, 73.72; H, 7.24; Az, 12.28 — calculé pour $C^{14}H^{16}Az^2O$: C, 73.68; H, 7.02; Az, 12.23.

Nous avons été plus heureux dans l'emploi de la semicarbazide dont la réaction sur l'acétylacétone a déjà été étudiée par l'un de nous (1). On obtient avec la butyrylacétone une *méthylpropyl-pyrazolcarbonamide* :



qui forme de petits cristaux blancs fondant à 95°, très solubles dans les dissolvants neutres sauf l'éther de pétrole. Trouvé : Az, 24.97 — calculé pour $C^8H^{13}Az^3O$: Az, 25.14.

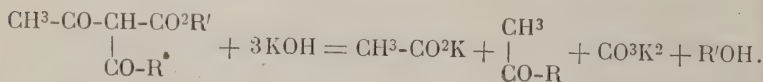
Le rendement n'est pas satisfaisant parce que la semicarbazide se dédouble en grande partie en hydrate d'hydrazine qui réagit pour son compte et en hydrazodicarbonamide que son insolubilité permet d'éliminer aisément.

Ces quelques expériences montrent que les acylacétone possèdent les propriétés les plus caractéristiques de l'acétylacétone.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 194. — Synthèses d'éthers acylacétiques à l'aide des éthers C-acylacétylacétiques; par MM. L. BOUVEAULT et A. BONGERT.

Nous avons montré dans le précédent mémoire qu'un excès de potasse étendue et bouillante dédouble les éthers C-acylacétylacétiques suivant l'équation :



Là encore nous avons pensé qu'en rendant l'action de l'alcali plus ménagée, on pourrait saisir un produit de dédoublement intermédiaire. Nous avons étudié cette réaction en détail sur le *C-butyrylacétylacétate de méthyle*. Cet éther se dissout dans la potasse étendue avec dégagement de chaleur, mais les acides ne

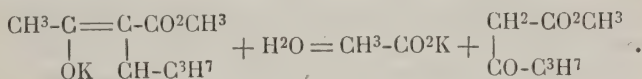
(1) L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 77. — Depuis cette époque, le même travail a été refait par M. Th. Posner (*D. ch. G.*, t. 34, p. 3980).

le régénèrent pas inaltéré de cette solution. On constate qu'il s'est produit une notable quantité de méthylpropylcétone, accompagnant un produit qu'on en sépare aisément par la distillation fractionnée. Ce corps bout à 86° sous 14 mm.; c'est un liquide incolore à odeur de fruits agréable, soluble dans les alcalis et colorant de rouge le perchlorure de fer; $D_4^0 = 1,037$. Sa composition est exprimée par la formule $C^7H^{12}O^3$. Trouvé : C, 58.44; H, 8.59 — calculé pour $C^7H^{12}O^3$: C, 58.34; H, 8.33.

Ce composé est le *butyrylacétate de méthyle*



qui a pris naissance suivant le schéma :



Ce qui le démontre c'est la facilité avec laquelle la potasse le transforme en méthylpropylcétone, carbonate et alcool méthylique.

Cet éther traité avec une solution neutre d'acétate de cuivre donne un sel vert insoluble, qu'on peut, après dessiccation, faire cristalliser dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, il fond à 135° et est très soluble dans les dissolvants organiques. Trouvé : C, 47.87; H, 6.41; Cu, 18.04. — calculé pour $(C^7H^{11}O^3)^2Cu$: C, 48.08; H, 6.29; Cu, 18.14.

Afin d'améliorer le rendement de cette préparation en évitant la formation de méthylpropylcétone, nous avons eu soin d'employer la quantité de potasse correspondant à une seule molécule; nous avons encore obtenu de la méthylpropylcétone, en revanche une portion du produit primitif restait inaltérée. L'écueil de cette préparation est que l'alcali agit aussi vivement sur le produit cherché que sur la matière première.

Nous avons alors ajouté à une certaine quantité de butyrylacytlacétate de méthyle dissous dans l'alcool méthylique absolu une molécule de méthylate de sodium; la solution limpide est ensuite rapidement projetée dans l'eau chaude et soumise aussitôt à l'action d'un courant de vapeur d'eau. Cette expérience nous a fourni un rendement de 60 0/0 en butyrylacétate de méthyle, avec une notable quantité de méthylpropylcétone.

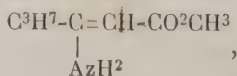
Nous avons réussi à rendre cette quantité insignifiante et à obtenir un rendement de 75 0/0 en opérant le dédoublement à l'aide de l'ammoniac sec. Comme nous avons pu préparer ainsi

dans d'excellentes conditions nos divers acylacétates, nous donnerons quelques détails sur le mode opératoire suivi.

Dans une dissolution de 40 gr. de C-butyrylacétylacétate de méthyle dans 50 gr. d'éther anhydre, convenablement refroidie par de l'eau glacée, on fait passer un courant lent d'ammoniac bien sec. On constate bientôt un trouble blanc, allant en augmentant et donnant naissance à un corps d'aspect agglutinant, se fixant par agitation aux parois, probablement un sel ammoniacal de l'éther primitif. Puis, à mesure que l'ammoniac passe, ce corps disparaît peu à peu, et le liquide redevient limpide en formant deux couches : la couche inférieure ayant une apparence assez dense et une couleur jaunâtre. On continue à faire passer le gaz jusqu'au moment où tout se prend en masse et on laisse reposer. Le produit cristallé, en reprenant la température du milieu ambiant, redevient liquide en dégageant l'ammoniac qu'il avait absorbé en excès. Au bout de 12 heures on chasse l'éther au bain-marie et en refroidissant le résidu, il se précipite des cristaux d'acétamide que l'on essore. On les lave à l'éther et on les fait recristalliser dans l'éther anhydre. On obtient ainsi de belles lamelles blanches, d'aspect soyeux, très hygroscopiques, fondant à 78°, peu solubles dans l'éther anhydre, beaucoup plus dans l'éther ordinaire, très solubles dans l'alcool et l'eau, constituées par de l'acétamide. Trouvé : Az, 23.59. — calculé pour $C^2H^5AzH^2$: Az, 23.72.

Quant au liquide filtré, on le redissout dans l'éther et on l'agite avec une solution d'acide chlorhydrique à 10 0/0. L'acétamide reste dans la solution aqueuse, tandis que le butyrylacétate passe dans l'éther d'où il est facile de l'extraire à l'état de pureté.

Ce dédoublement du C-butyrylacétylacétate de méthyle en acétamide et butyrylacétate de méthyle est très instructif rapproché de celui de son isomère o.-acylé en butyramide et acétylacétate de méthyle. Il est vraisemblable que, comme dans ce dernier cas, il se fait un dérivé aminé :

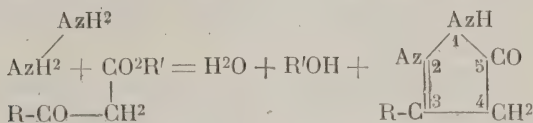


que l'acide chlorhydrique décompose ensuite.

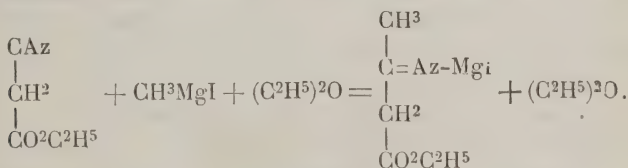
Quand on opère le dédoublement du C-propionylacétylacétate d'éthyle soit par la potasse, soit par l'ammoniac, on obtient un mélange de propionylacétate et d'acétylacétate, d'acétamide et de propionamide. C'est la faible différence des affinités des deux groupes acétyle et propionyle qui est cause de cette réaction irrég-

gulière. Nous avons eu soin d'opérer sur un produit régénéré du sel de cuivre, ce qui écarte la possibilité de la présence d'une certaine quantité d'isomère o.-acylé. La scission se fait au contraire très régulièrement dans tous les autres cas que nous avons observés.

Les éthers acylacétiques fournissent avec l'acétate de cuivre des *sels verts* moins aisés à purifier que les *sels bleus* des éthers C-acylacétylacétiques. La moindre trace d'impureté dans l'éther, la moindre acidité de l'acétate de cuivre, les empêchent de cristalliser. Nous avons caractérisé chacun d'eux par la pyrazolone très bien cristallisée qu'il fournit avec l'hydrate d'hydrazine :



Le butyrylacétate d'éthyle, obtenu à l'aide du C-butyrylacétylacétate d'éthyle est un liquide incolore, d'odeur de fruits agréable, bouillant à 101° sous 20 mm.; $D_4^0 = 1,007$. M. Blaise a tout récemment (*C. R.*, t. 132, p. 973) préparé ce même corps en traitant le cyanacétate d'éthyle par l'iodure de méthyle et le magnésium en présence d'éther :

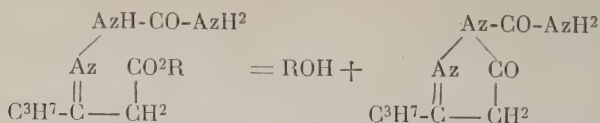


Ces deux procédés ont l'avantage de se compléter l'un l'autre : celui de M. Blaise permet d'obtenir $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{C}^2\text{H}^5$ quand on a à sa disposition RI et par suite ROH, tandis que nous obtenons le même produit avec $\text{R}-\text{COCl}$, c'est-à-dire $\text{R}-\text{CO}^2\text{H}$.

Les deux butyrylacétates de méthyle et d'éthyle fournissent avec l'hydrate d'hydrazine la *3-propylpyrazolone*. La réaction se fait dans l'éther et le rendement est excellent. Le *3-propylpyrazolone* est en cristaux rectangulaires insolubles dans l'éther, plus solubles dans l'alcool surtout à chaud; elle fond à 198°. Trouvé : C, 57.02; H, 8.00; Az, 22.24 — calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}$: C, 57.14; H, 7.93; Az, 22.22.

La semicarbazide ne donne pas une vraie semicarbazone, comme elle le fait avec l'éther acétylacétique (Thiele et Stange, *Ann. Ch.*,

t. 283, p. 29), mais un produit pyrazolique contenant 1 molécule d'alcool au moins :



La *3-propylpyrazolone-1-carbonamide* est en petits prismes très solubles fondant à 189°, quand on prend le point de fusion très vite. Trouvé : C, 49.47; H, 6.58; Az, 24.72 — calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{Az}^3\text{O}^2$: C, 49.70; H, 6.50; Az, 24.85.

L'*isobutyrylacétate d'éthyle* bout à 93-94° sous 16 mm., il possède une odeur agréable. Trouvé : C, 60.81; H, 8.74 — calculé : C, 60.76; H, 8.86.

L'*isovalérylacétate de méthyle* est un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 95° sous 15 mm.; $D_4^0 = 1,006$. Trouvé : C, 60.55; H, 9.05 — calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^3$: C, 60.76, H, 8.86.

Son *sel de cuivre* est en petits cristaux verts, très solubles dans les dissolvants organiques et fondant à 143°. Trouvé : C, 50.90; H, 6.85; Cu, 16.70 — calculé pour $(\text{C}^8\text{H}^{13}\text{O}^3)_2\text{Cu}$: C, 50.86; H, 6.88; Cu, 16.82.

Cet éther β -cétonique fournit avec l'hydrate d'hydrazine la *3-isobutylpyrazolone*, belles paillettes blanches, peu solubles dans l'eau et l'éther, très solubles dans l'alcool chaud qui fondent à 239° en se sublimant. Trouvé : C, 59.94; H, 8.70; Az, 19.85 — calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}$: C, 60.00; H, 8.57; Az, 20.09.

Le *caproylacétate de méthyle* bout à 118° sous 19 mm.; refroidi dans le chlorure de méthyle, il cristallise; $D_4^0 = 0,9916$. Trouvé : C, 62.70; H, 9.53 — calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}^3$: C, 62.79; H, 9.30.

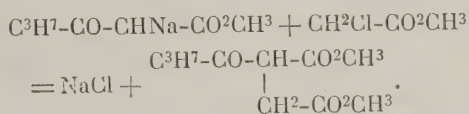
Il fournit aisément la *3-amyl(nor)-pyrazolone*, belles lamelles blanches brillantes fondant à 195°. Trouvé : C, 62.12; H, 9.36; Az, 18.09 — calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}$: C, 62.34; H, 9.09; Az, 18.18.

Nous avons vu que les éthers acylacétiques se copulent avec les dérivés de l'hydrazine à la manière de l'éther acétylacétique. Leur atome d'hydrogène négatif leur donne la propriété de fournir un sel de cuivre cristallisé, mais ce dernier se forme avec quelque peine, ce qui montre une diminution de la négativité de cet atome d'hydrogène. Il était important de décider s'il serait capable encore d'être remplacé par un résidu alcoolique ou par un résidu acide, ce qui pour nous est la propriété fondamentale des corps de cette fonction.

Nous avons employé pour nos recherches le butyrylacétate de

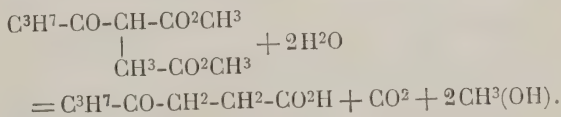
méthyle et nous avons fait réagir sur un dérivé sodé un corps à dessein plus compliqué qu'un iodure alcoolique, le chloracétate de méthyle, ne doutant pas que si ce dernier se copule régulièrement, il n'en soit *a fortiori* de même pour un iodure alcoolique.

En traitant par le sodium en fil atome à molécule le butyryl-acétate de méthyle dissous dans l'éther absolu, on constate une attaque très vive, suivie de la dissolution complète du métal sans dépôt de dérivé sodé. Si, à cette solution, on ajoute 1 molécule de chloracétate de méthyle bien sec, il ne se fait aucune réaction. Cette dernière se développe au contraire si on ajoute une certaine quantité d'alcool absolu; on la termine en chassant l'éther au bain-marie et maintenant pendant quelques heures à 100° la solution alcoolique. On extrait sans difficulté le *butyrylsuccinate de méthyle* formé avec un rendement de 65 0/0 :



Le nouvel éther constitue une huile incolore et d'odeur faible, bouillant à 153-154° sous 25 mm., ne colorant pas le chlorure ferrique; $D_4^0 = 1,125$. Trouvé : C, 55.33; H, 7.50 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^5$: C, 55.55; H, 7.47.

Chauffé à 160-170° en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique à 10 0/0, il se dédouble, comme on pouvait s'y attendre en acide carbonique, alcool méthylique et acide β -butyrylpropionique :



On extrait le contenu des tubes à l'éther, puis l'éther d'agitation avec une solution de carbonate de sodium. La solution alcaline est ensuite acidifiée à son tour et agitée de nouveau avec l'éther. Après évaporation de ce dernier, il reste un sirop qui cristallise peu à peu. Les eaux-mères débarrassées d'eau par une évaporation à 100° dans le vide, sont redissoutes dans un mélange d'éther absolu et d'éther de pétrole. Cette solution fortement refroidie abandonne de nouveaux cristaux que l'on réunit aux premiers et l'on fait recristalliser le tout dans l'éther de pétrole bouillant. On obtient ainsi l'*acide β -butyrylpropionique* en longues lamelles blanches soyeuses fondant à 46-47°, très solubles dans les dissol-

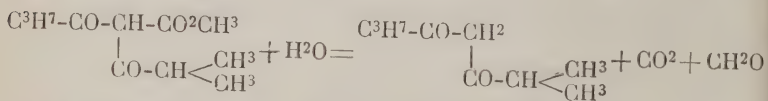
vants organiques. Trouvé : C, 58.12; H, 8.38 — calculé pour $C^7H^{12}O^3$: C, 58.33; H, 8.33. Le rendement est satisfaisant.

A la solution éthérée du dérivé sodé de butyrylacétate de méthyle nous avons ajouté 1 molécule de chlorure d'isobutyryle, il s'est développé une réaction assez vive que nous avons terminée en maintenant pendant plusieurs heures la solution éthérée au bain-marie. Le traitement a été terminé comme s'il s'était agi d'un dérivé de l'acétylacétate de méthyle.

Le *C-isobutyrylbutyrylacétate de méthyle* séparé de son isomère par le carbonate alcalin a été, pour purification absolue, agité avec l'acétate de cuivre qui fournit aisément un sel bleu, qu'on fait recristalliser dans l'alcool aqueux. Ce *sel de cuivre*, en belles aiguilles bleues soyeuses, est très soluble dans les dissolvants organiques; il fond à $117^{\circ},5$. Trouvé : C, 53.94; H, 7.19; Cu, 12.71 — calculé pour $(C^{14}H^{17}O^4)_2Cu$: C, 53.94; H, 7.19; Cu, 12.95.

On en régénère aisément le *C-isobutyrylbutyrylacétate de méthyle* liquide incolore d'odeur faible, acide au tournesol, rougissant la solution de chlorure ferrique et bouillant à 125° sous 18 mm.; $D_4^0 = 1,044$. Trouvé : C, 61.58; H, 8.54 — calculé pour $C^{14}H^{18}O^4$: C, 61.68; H, 8.41.

On voit que ce corps possède toutes les propriétés des dérivés C-acylés des éthers acétylacétiques : nous avons constaté que, chauffé avec de l'eau en tube scellé à $140-150^{\circ}$, il se dédouble régulièrement en donnant une dicétone, le *butyrylisobutyrylméthane* :



La nouvelle dicétone a été purifiée par la préparation de son *sel de cuivre*, petites aiguilles d'un beau bleu, très solubles dans les dissolvants neutres et fondants à 123° . Trouvé : C, 57.79; H, 8.23; Cu, 16.82 — calculé pour $(C^9H^{15}O^2)_2Cu$: C, 57.84; H, 8.03; Cu, 16.97.

Le *butyrylisobutyrylméthane* régénéré de son sel de cuivre est un liquide incolore, d'odeur agréable de fruits, acide au tournesol, colorant en rouge le chlorure ferrique et bouillant à $89-90^{\circ}$ sous 20 mm.; $D_4^0 = 0,9339$. Trouvé : C, 69.10; H, 10.45 — calculé pour $C^9H^{16}O^2$: C, 69.23; H, 10.26.

On voit qu'en passant par l'intermédiaire des acylacétates on peut, en partant d'un acétylacétate et des acides $R-CO^2H$ et $R'-CO^2H$, préparer la dicétone $R-CO-CH^2-CO-R'$.

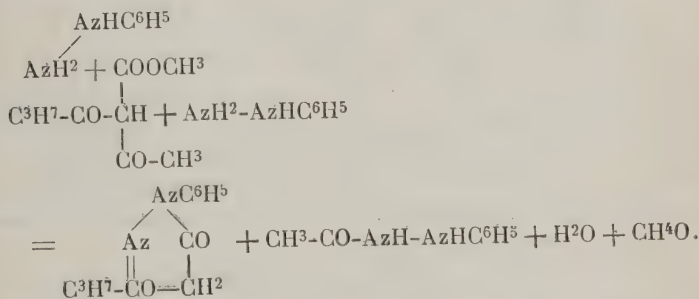
L'*o.*-isobutyrylbutyrylacétylacétate de méthyle, purifié par lavage aux alcalis, constitue un liquide incolore bouillant à 128° sous 18 mm., sans action sur le chlorure ferrique; $D_4^0 = 1,029$. Trouvé : C, 61,49; H, 8,45 — calculé pour $C^{11}H^{18}O^4$: C, 61,68; H, 8,41.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 195. — Réactions et dédoublements des C-acylacétylacétates ;
par MM. L. BOUVEAULT et A. BONGERT.

Nous avons déjà étudié les dédoublements des C-acylacétylacétates sous l'influence de l'eau, des alcalis caustiques et du gaz ammoniac; il reste pour pouvoir compléter la comparaison avec leurs isomères *o.*-acylés à connaître les réactions qu'ils donnent avec l'hydrazine et la phénylhydrazine. Il nous a semblé qu'il suffisait d'opérer sur un des C-acylacétylacétates et nous avons employé le butyrylacétylacétate de méthyle.

Action de la phénylhydrazine. — Si l'on opère au sein d'un dissolvant, la phénylhydrazine agit régulièrement sur le butyrylacétylacétate de méthyle en le dédoublant en acétylphénylhydrazine et se condensant avec l'éther butyrylacétique formé :



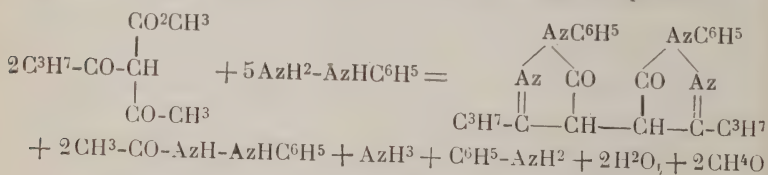
Cette formation d'acétylphénylhydrazine et de 1-phényl-3-propylpyrazolone était à prévoir une fois connue la réaction de l'ammoniaque. Une faible portion des réactifs mis en œuvre suit une réaction secondaire qui devient prépondérante, quand on opère sans dissolvant.

Si on mélange sans dissolvant le butyrylacétylacétate de méthyle avec une quantité de phénylhydrazine correspondant à 2 ou 3 molécules, le mélange s'échauffe à un tel point que l'eau qui prend naissance dans la réaction est expulsée par ébullition. Le mélange abandonné quelque temps au bain-marie est, après refroidissement, tout à fait solide. Après pulvérisation on l'épuise à l'éther qui

abandonne un corps blanc, insoluble dans les solvants usuels qu'on peut cependant faire cristalliser dans l'acide acétique cristallisable bouillant. Il s'en dépose en fines aiguilles blanches fondant à 346°.

Ce composé est extrêmement difficile à combiner; nous sommes cependant arrivés à des résultats satisfaisants quoique un peu faibles en carbone, en opérant la combustion très lentement (3 à 4 heures) et dans un continuél courant d'oxygène. Sa composition correspond à la formule $C^{12}H^{13}Az^2O$, qu'il faudra naturellement doubler. Trouvé : C, 70.70, 70.96, 71.19 et 71.29; H, 6.41, 6.72, 6.68 et 6.56; Az, 13.83 et 14.00 — calculé pour $C^{12}H^{13}Az^2O$: C, 71.64; H, 6.47; Az, 13.93.

La formule $C^{12}H^{13}Az^2O$ ne diffère de celle de la phénylpropylpyrazolone que par un atome d'hydrogène en moins; il semblait donc probable que nous avions affaire à une bis-pyrazolone. Ce qui démontre la justesse de cette hypothèse en est la transformation aisée en un beau *bleu de pyrazol* par agitation de sa solution chloroformique avec une solution alcoolique de chlorure ferrique. Ce bleu de pyrazol très soluble dans le chloroforme est insoluble dans l'alcool. La réaction est alors représentée par l'équation :



C'est là un phénomène d'oxydation apparente (déshydrogénation) causé par la phénylhydrazine et analogue à ce qui se passe dans la préparation des osazones.

La séparation de ce produit insoluble dans l'éther est relativement facile, quoiqu'il s'en dissolve une notable quantité grâce aux produits qui l'accompagnent, mais la séparation de ces derniers est très laborieuse. L'acétylphénylhydrazide et la phénylpropylpyrazolone ont en effet des solubilités peu différentes et une même fonction chimique. Nous n'avons pu les séparer que par de patientes cristallisations dans l'éther anhydre et son mélange avec l'éther de pétrole.

L'acétylphénylhydrazide a été caractérisée par son point de fusion bien connu (127°) et un dosage d'azote. Trouvé : Az, 18.61 — calculé pour $C^8H^{10}Az^2O$: Az, 18.66.

Quant à la 1-phényl-β-propylpyrazolone qui est nouvelle, elle est formée de petites aiguilles blanches, agglomérées concentri-

quement, fondant à 108-109°. Elle est soluble dans les acides étendus, les alcalis étendus, très soluble dans le chloroforme, assez peu soluble dans l'alcool et dans l'éther anhydre.

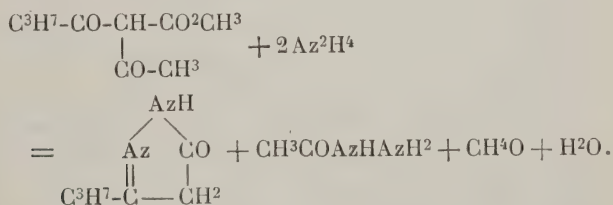
Action de l'hydrate d'hydrazine. — Lorsqu'à une dissolution de 10 gr. de C-butyrylacétylacétate de méthyle dans 20 gr. d'éther, on ajoute 10 gr. d'hydrate d'hydrazine en solution aqueuse à 50 0/0, il se produit, après une légère agitation, une vive réaction suivie d'une ébullition de l'éther; en rajoutant de l'éther, il se dépose immédiatement un précipité abondant d'écaillés blanches semblables au mica. On agite encore pendant quelques minutes et on essore. Le produit est lavé à l'éther, puis à l'eau et finalement redissous dans l'alcool bouillant. Par refroidissement, il se dépose des cristaux rectangulaires insolubles dans l'éther ordinaire, l'éther de pétrole, fusibles à 198°.

Ce composé dont la composition est représentée par la formule $C^6H^{10}Az^2O$, constitue, comme nous nous y attendions, la *propyl-pyrazolone*. Trouvé : C, 57.02; H, 8.00; Az, 22.24 — calculé pour $C^6H^{10}OAz^2$: C, 57.14; H, 7.93; Az, 22.22.

Après décantation de l'éther qui ne retient qu'un peu de propyl-pyrazolone dissoute, on agite la solution aqueuse, rendue un peu alcaline par du carbonate de potassium, avec de l'aldéhyde benzoïque qui provoque la précipitation d'aiguilles blanches, que l'on essore, que l'on dessèche entre deux feuilles de papier filtre et que l'on fait recristalliser dans l'éther ordinaire. Par évaporation, il se dépose de fines aiguilles blanches constituant la *benzylidène acétylhydrazide*, fondant à 134°. Trouvé : Az, 17.10 — calculé pour $C^9H^{10}OAz^2$: Az, 17.28.

La benzylidène acétylhydrazide ainsi caractérisée est identique au produit obtenu par Schœfer et N. Schwann (1).

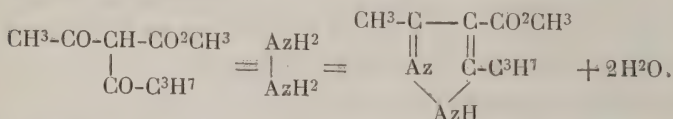
La réaction est donc exprimée par l'équation :



L'hydrazine ne s'est pas comportée différemment des autres bases.

(1) SCHÖFER et SCHWANN, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1895, t. 51, p. 116.

Action de l'acétate d'hydrazine. — Dans une solution d'acétate d'hydrazine obtenu par double décomposition entre son sulfate et l'acétate de sodium, on introduit le C-butyrylacétylacétate de méthyle en quantilé équimoléculaire, puis on y ajoute de l'alcool méthylique jusqu'au moment où il n'existe plus qu'une seule couche. Le liquide, en même temps qu'il dépose plus ou moins de cristaux de sulfate de soude suivant la concentration, s'échauffe un peu. On laisse la réaction se faire quelque temps à la température, puis on l'achève au bain-marie. On essore les cristaux et on distille le liquide au bain-marie dans le vide. Aussitôt que l'alcool est chassé, il se forme deux couches. On extrait la couche huileuse à l'éther, on chasse celui-ci au bain-marie et le produit restant est distillé dans le vide. Il passe à 179° sous 10 mm., une huile très visqueuse d'une odeur particulière qui n'est autre que le *propyl-méthylpyrazolcarbonate de méthyle*.



Analyse. — Trouvé : C, 59.10; H, 7.83; Az, 15.35 — calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^2\text{Az}^2$: C, 59.34; H, 7.69; Az, 15.38.

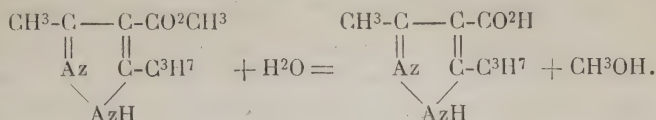
Nous voyons par là que l'hydrazine, suivant qu'elle est à l'état d'hydrate ou d'acétate, ou ce qui revient au même, en solution concentrée ou étendue, se comporte tout différemment. Tandis que dans le premier cas, elle agit tout d'abord à la façon d'une base et scinde la molécule dicétonique, dans le second au contraire, elle s'y combine simplement en suivant la règle générale. Un corps analogue à ce dernier a été obtenu par M. Knorr par l'action de l'hydrazine sur le diacétylacétate d'éthyle (1).

Ce propylméthylpyrazol-carbonate de méthyle mis en contact avec l'acide chlorhydrique à 50 0/0 fournit un chlorhydrate cristallisé facilement décomposable par l'eau chaude.

Le même corps, bouilli avec une solution aqueuse de potasse à 20 0/0, s'y dissout complètement. Si, après refroidissement et agitation à l'éther de la solution aqueuse qui enlève un produit d'une action plus profonde de la potasse, on acidifie avec de l'acide acétique, il se précipite des flocons blancs que l'on essore, dessèche, et qu'on redissout dans l'alcool méthylique bouillant. Il se dépose par refroidissement et surtout par évaporation l'*acide*

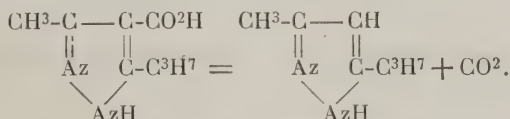
(1) KNORR, *Lieb. Ann.*, 1894. t. 279, p. 237.

propylméthylpyrazol carbonique, cristaux blancs fondant à 228° en se décomposant, insolubles dans l'éther de pétrole, peu dans l'éther anhydre, très solubles dans l'alcool :



Analyse. — Trouvé : C, 56.95; H, 7.21; Az, 16.81 — calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^2\text{Az}^2$: C, 57.14; H, 7.17; Az, 16.66.

Cet acide chauffé au-dessus de son point de fusion dans un ballon à distiller non muni de sa rentrée d'air se décompose en bouillonnant et en dégageant de l'acide carbonique; en même temps, il se forme une petite quantité de fumées blanches. Après disparition de ces fumées, lorsque tout est devenu bien liquide, et que le thermomètre, que l'on a remplacé avec la rentrée d'air, sur le ballon, a atteint 120°, on fait le vide et on distille. Il passe alors immédiatement à 137° sous 20 mm., un liquide incolore, d'odeur vireuse constituant le *propylméthylpyrazol* :



Ce pyrazol qui est identique à celui qui provient de l'hydrazine et de la butyrylacétone a été caractérisé par son dosage d'azote. Trouvé : Az, 22.50 — calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{Az}^2$: Az, 22.58.

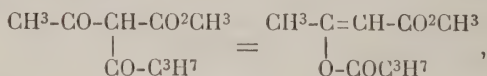
Action de l'acide sulfurique concentré. — On dissout le C-butyrylacétylacétate de méthyle dans deux fois et demie son poids d'acide sulfurique concentré, en évitant tout échauffement et on abandonne le mélange pendant 15 jours dans un ballon fermé.

Au bout de ce temps, le mélange n'a pas sensiblement varié, il est simplement devenu un peu visqueux et de couleur jaune verdâtre. On verse le liquide sur de la glace, il ne se précipite rien, mais par contre, il se dégage une forte odeur butyrique. On agite cette solution aqueuse plusieurs fois avec de l'éther; on chasse cet éther au bain-marie et on distille dans le vide. Il passe d'abord de l'acide butyrique, facilement reconnaissable à son odeur, puis de l'éther acétoacétique que nous avons caractérisé par sa transformation en méthylpyrazolone; enfin, aux environs de 120° sous 13 mm. le thermomètre s'arrête un peu pour remonter rapidement à 165°. Il passe alors un liquide incolore, cristallisant

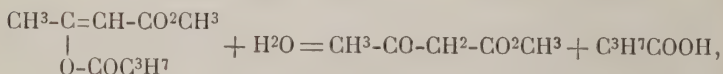
par refroidissement. Ce produit, redissous dans l'éther, est lavé au carbonate de sodium. Par évaporation, l'éther abandonne peu à peu des aiguilles d'aspect micacé fondant à 65°. Trouvé : C, 59.02; H, 5.76 — calculé pour $C^9H^{10}O^4$: C, 59.34; H, 5.49.

La trop petite quantité du produit obtenue ne nous a pas permis de le faire recristalliser; mais l'analyse et son point de fusion 65 au lieu de 67°,5 nous ont cependant permis de l'identifier avec l'éther méthylique de l'acide isodéhydracétique. Or, on sait d'ailleurs que ce corps résulte de la condensation de l'éther acétylacétique par l'acide sulfurique concentré; nul doute qu'il ait la même origine dans notre expérience. Quant au produit régénéré de la solution carbonatée, nous en avons eu juste de quoi pour, après recristallisation dans l'alcool, déterminer son point de fusion 155°. Ce produit n'est autre que l'acide isodéhydracétique.

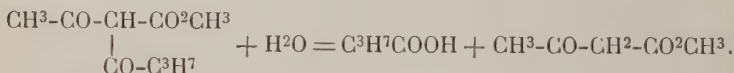
Nous pouvons interpréter ce dédoublement en admettant que le premier effet de l'acide a été de produire une isomérisation :



suivie seulement après d'une décomposition en présence de l'eau glacée suivant :



ou peut-être simplement par l'équation :



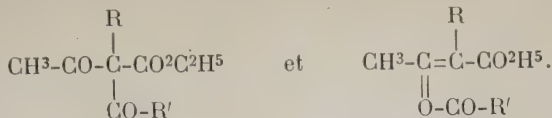
L'o.-butyrylacétylacétate de méthyle se comporte comme son isomère.

(Institut chimique de Nancy.)

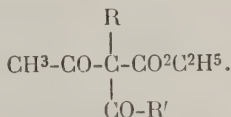
N° 196. — Action des chlorures d'acides sur les dérivés sodés des éthers acétylacétiques substitués; par MM. L. BOU-VEAULT et A. BONGERT.

Il était intéressant de chercher si les homologues supérieurs de l'éther acétylacétique se comportent comme lui et si nous

pourrions préparer les deux séries de dérivés :



Cette recherche est devenue obligatoire quand nous nous sommes rendu compte que nous ne pouvions à l'aide de nos dérivés C-acylés obtenir leurs produits de substitution :

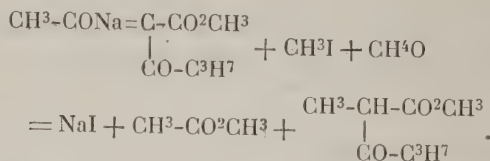


Si l'on traite le sel de sodium du butyrylacétylacétate de méthyle par l'iodure de méthyle soit à sec, soit en solution dans l'éther, on constate qu'il ne se fait aucune réaction; mais si on ajoute de l'alcool, ou, ce qui revient au même, si on ajoute l'iodure de méthyle au mélange de C-butyrylacétylacétate de méthyle et de méthylate de sodium, il ne se produit tout d'abord rien, mais quelques minutes après, on constate un faible échauffement qui va en augmentant et peut même déterminer l'ébullition, si le mélange n'est pas assez étendu. Après quelques heures de contact, on chasse l'alcool et l'iodure de méthyle en excès au bain-marie dans le vide jusqu'à ce que la précipitation de l'iodure de sodium ne permette plus de continuer la distillation; on verse le produit dans l'eau, il se forme immédiatement une couche huileuse que l'on extrait à l'éther. On chasse cet éther au bain-marie, et le produit restant est distillé dans le vide. La réaction s'étant faite d'une manière qui semblait normale, nous comptons ainsi obtenir le méthylbutyrylacétylacétate de méthyle, liquide devant bouillir aux environs de 110° sous 10 mm.; aussi nous avons été tout étonnés d'obtenir un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant seulement à 89-90° sous 16 mm.; $D_4^0 = 1,005$. Trouvé : C, 60.90 et 60.69; H, 8.63 et 9.00 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4$: C, 60.00; H, 8.00 — calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^2$: C, 60.76; H, 8.86.

Les analyses fournissent des chiffres coïncidant avec ceux demandés par la formule $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^3$, nous n'avons pas osé cependant, sans autre contrôle, la considérer comme établie attendu que les compositions des deux corps $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^3$ et $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4$ formule du méthylbutyrylacétylacétate de méthyle sont fort peu différentes (moins de 1 0/0 de différence sur le carbone et sur l'hydrogène).

Ce contrôle, une opération cryoscopique dans le benzène nous l'a fourni. Elle a donné $P_m = 149$; il faut 158 pour $C^8H^{14}O^3$ et 200 pour $C^{10}H^{16}O^4$.

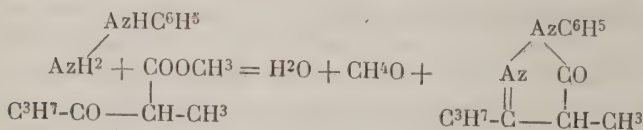
Ceci nous montre que le produit attendu a été dédoublé au moment de sa formation en perdant un groupe acétyle. La réaction s'est faite suivant l'équation :



Le composé $C^8H^{14}O^3$ constitue, en effet, le *méthylbutyrylacétate de méthyle*.

Dans le but de caractériser ce nouvel éther par quelques dérivés cristallisés et de mettre en évidence sa fonction cétonique, nous l'avons combiné à la phénylhydrazine et à l'hydrazine.

La phénylhydrazine se combine régulièrement au nouveau composé en donnant la *1-phényl-3-propyl-4-méthylpyrazolone* :

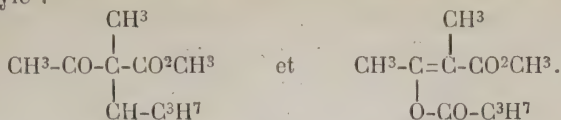


qui cristallise aisément dans l'alcool en petits prismes fondant à 100° , insolubles dans l'éther de pétrole. Trouvé : C, 71.97; H, 7.70; Az, 13.02 — calculé pour $C^{13}H^{16}Az^2O$: C, 72.22; H, 7.40; Az, 12.96.

On obtient aussi aisément la *3-propyl-4-méthylpyrazolone* à l'aide de l'hydrate d'hydrazine. Elle se dépose en paillettes blanches qui, après cristallisation dans l'alcool forment de petits prismes, peu solubles dans l'éther et insolubles dans l'éther de pétrole, fondant à 184° . Trouvé : C, 59.89; H, 8.89; Az, 19.79 — calculé pour $C^7H^{12}Az^2O$: C, 60.00; H, 8.57; Az, 20.00.

Méthylbutyrylacétylacétate de méthyle. — N'ayant pu obtenir le C-méthylbutyrylacétylacétate de méthyle par action de l'iodure de méthyle sur le butyrylacétylacétate de méthyle, nous avons tourné la difficulté en partant du méthylacétylacétate de méthyle sodé sur lequel nous avons fait réagir le chlorure de butyryle. Nous avons opéré comme nous l'aurions fait avec de l'acétylacétate de méthyle, avec cette seule différence que nous n'avons

pas cherché à séparer par les agents alcalins le dérivé C du dérivé o.-butyrylé :



La méthode devient en effet illusoire, les deux isomères n'ayant plus ni l'un ni l'autre d'hydrogène négatif. Nous nous sommes donc contentés de purifier par distillation fractionnée le produit qui a pris naissance : c'est un liquide incolore passant de 122 à 130° sous 20 mm., ne donnant pas de sel de cuivre, ne colorant pas le chlorure ferrique et répondant à la formule attendue $\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{O}^3$. Trouvé : C, 59.85 et 59.99; H, 8.12 et 8.32 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4$: C, 60.00; H, 8.00.

Nous avons soumis le produit obtenu à l'action de l'hydrazine, afin de voir s'il se comporte comme un corps unique ou comme un mélange, et si ce réactif provoque dans cette nouvelle série des dédoublements comparables à ceux que donnent les acylacétyl-acétates.

Nous avons d'abord employé l'acétate d'hydrazine en solution étendue hydroalcoolique. A une dissolution d'acétate d'hydrazine obtenue par double décomposition entre 39 gr. de son sulfate et 64 gr. d'acétate de sodium, on ajoute 30 gr. de méthylacétyl-butyrylacétate de méthyle et quelques centimètres cubes d'alcool méthylique. On fait bouillir le mélange pendant quelques heures au bain-marie. Il est de toute nécessité de chauffer, car à froid il ne se produit rien. En outre, la présence de l'alcool est absolument indispensable, car si on ajoute simplement le méthylbutyrylacétylacétate de méthyle à la solution aqueuse d'acétate d'hydrazine, il ne se produit rien, même si on soumet le mélange à l'agitation pendant une nuit, même si après ce traitement, on le chauffe encore pendant 1 heure au bain-marie.

Après refroidissement il se dépose des cristaux que l'on essore et qu'on lave à l'alcool. Ces derniers traités par l'eau, laissent un produit blanc, qui desséché, puis dissous dans l'alcool méthylique bouillant abandonne par refroidissement de petits cristaux blancs, peu solubles dans l'eau, l'éther ordinaire et l'éther de pétrole, solubles dans l'alcool froid et l'eau, très solubles dans l'alcool chaud, fondant à 256° en se sublimant partiellement. Ce produit connu, constitue la *diméthylpyrazolone* que nous avons en outre caractérisée par son analyse. Trouvé : C, 53.76; H, 7.33; Az, 24.74 — calculé pour $\text{C}^5\text{H}^8\text{OAz}^2$: C, 53.56; H, 7.14; Az, 24.99.

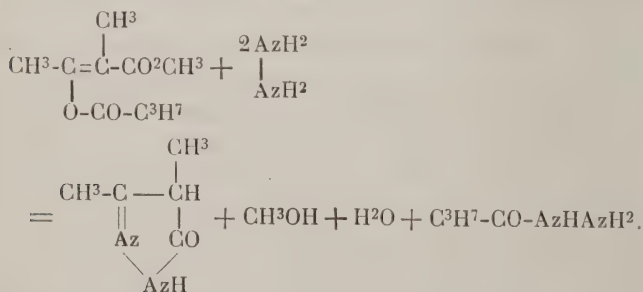
Quant au liquide essoré, on le débarrasse de l'alcool par distillation au bain-marie dans un vide incomplet. Il surnage alors une huile que l'on extrait à l'éther. On chasse cet éther au bain-marie, et on distille le produit restant dans le vide.

Il passe à 156-158° sous 14 mm. un liquide incolore d'une odeur particulière. Ce nouveau corps constitue le *diméthylpropylpyrazolcarbonate de méthyle*. Trouvé : C, 61.02; H, 8.45; Az, 14.14 — calculé pour $C^{10}H^{16}Az^2O^2$: C, 61.22; H, 8.16; Az, 14.09.

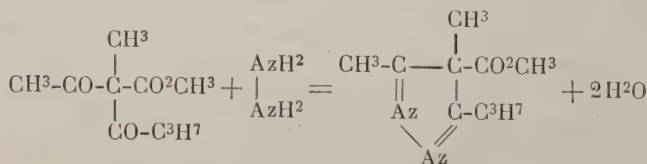
Quant à la solution aqueuse, il suffit, après l'avoir rendu alcaline, de l'agiter avec quelques gouttes d'aldéhyde benzoïque. Il se précipite alors des cristaux jaunâtres formés par de la benzylidène-butyrylhydrazide et de dibenzylidène-hydrazide résultant de l'excès d'hydrazine employée dans la réaction, excès dû à l'ignorance des quantités respectives de chaque isomère dans le mélange.

Par cristallisations successives dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, on arrive à isoler la benzylidène-butyrylhydrazide. La solution aqueuse débarrassée ainsi de butyrylhydrazide et d'hydrazine est agitée à l'éther pour enlever les dernières traces d'aldéhyde, puis concentrée dans le vide après avoir été préalablement neutralisée par de l'acide acétique. Il se dépose alors des cristaux d'où il est facile d'isoler encore de la diméthylpyrazolone.

La formation de cette dernière et celle de la benzylidène-butyrylhydrazide nous conduit à l'équation suivante :

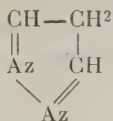


De même que la formation de diméthylpropylpyrazolcarbonate de méthyle nous autorise à écrire la suivante :



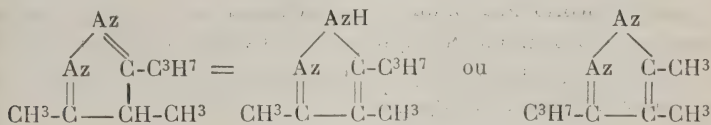
Nous sommes donc autorisés à dire que les deux isomères possibles ont pris naissance et suivent au contact de l'hydrazine étendue le même dédoublement que leurs homologues inférieurs.

Notre 2.3-diméthyl-4-propylpyrazol-3-carbonate de méthyle dérivé d'un pyrazol isomère :



Il semble que les dérivés de cet *isopyrazol* soient beaucoup moins stables que ceux du pyrazol ordinaire, car l'acide correspondant à notre éther se décompose dès qu'on veut saponifier ce dernier.

Le diméthylpropylpyrazolcarbonate de méthyle agité avec de la potasse à 20 0/0 s'y dissout. Si on chauffe ensuite cette dissolution au bain-marie, ou bien si on l'acidifie avec l'acide chlorhydrique, il surnage une huile qu'on extrait à l'éther; on évapore ce dernier au bain-marie et le produit restant est distillé dans le vide. Il passe à 148-149° sous 25 mm., un liquide incolore jaunissant à la longue et possédant la composition du 2.3-diméthyl-4-propylpyrazol.



Analyse. — Trouvé : C, 69.35; H, 10.39; Az, 20.19 — calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{Az}^2$: C, 69.56; H, 10.14; Az, 20.28.

Il est vraisemblable que la transposition s'est accomplie et que ce produit est identique à celui que fournirait l'hydrazine avec la méthylbutyrylacétone.

Si l'on opère la réaction avec de l'hydrate d'hydrazine très concentré en solution étherée, le dérivé C-acylé donne non pas un éther pyrazolique, mais une pyrazolone en même temps qu'il se fait de l'acétylhydrazide. le dérivé o.-acylé fournissant les mêmes produits de dédoublement qu'avec l'acétate d'hydrazine étendu. Nous n'avons pas cherché à séparer les deux hydrazides, mais nous l'avons fait pour la diméthylpyrazolone et pour la méthylpropylpyrazolone qui s'est trouvée identique à celle dont nous avons indiqué au début de ce mémoire la préparation à l'aide du méthylbutyrylacétate de méthyle.

Nous pouvions compter sur un second procédé pour prouver l'existence des deux C et O-méthylbutyrylacétylacétates de méthyle isomères et permettre leur séparation, il consiste à employer l'eau sous pression. Ce procédé semble plus avantageux et moins lent que celui à l'hydrazine, car si, comme dans le cas du butyrylacétylacétate de méthyle, l'eau se comporte aussi nettement, il doit se former, d'une part la méthylbutyrylacétone, tandis que l'O-méthylbutyrylacétylacétate de méthyle d'autre part doit rester inattaqué.

Nous avons fait cet essai et nous avons observé que lorsqu'on chauffe l'éther avec de l'eau à 140-150° durant 5 heures, le dédoublement attendu ne se fait, pour ainsi dire pas. Si au contraire on chauffe à 170-180°, la réaction ne semble pas se faire aussi nettement que nous le pensions. Vu la trop petite quantité du produit dont nous disposons, nous n'avons pu isoler de dicétone ni fournir aucune donnée certaine sur le résultat de l'action de l'eau à cette température.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 197. — Sur quelques dérivés de l'azobenzène et de l'hydrazobenzène; par MM. P. FREUNDLER et L. BERANGER.

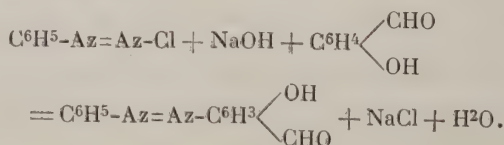
Les recherches dont nous allons exposer les résultats, ont été entreprises dans le but de préparer les alcools, les aldéhydes, les cétones et les acides dérivés de l'azobenzène. Ces composés qui répondent à la formule générale



pouvaient présenter un certain intérêt au point de vue de l'odeur.

Les méthodes qui permettent d'obtenir les dérivés dissymétriques de l'azobenzène sont les suivantes :

I. Copulation d'un diazoïque avec un composé à fonction phénolique ou à fonction amine. C'est ainsi que M. Tummeley a préparé l'aldéhyde benzène-azo-salicylique au moyen du chlorure de diazobenzène et de l'aldéhyde salicylique en solution alcaline (*Ann. Chem.*, t. 251, p. 182) :



Cette méthode ne peut être employée que dans des cas particuliers.

II. Action d'un dérivé nitrosé sur un corps à fonction amine (Mills, *Chem. Soc.*, t. 67, p. 929; Bamberger, *D. ch. G.*, t. 29, p. 103) :

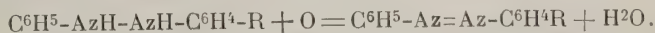
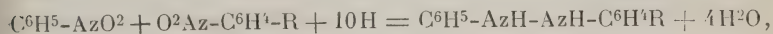


Cette réaction s'effectue très facilement, en solution alcoolique et en présence d'acide acétique. Toutefois elle comporte l'emploi de dérivés nitrosés, corps dont l'obtention n'est pas toujours facile.

III. Condensation d'un dérivé aminé avec un dérivé nitré en présence de soude caustique à 180°. MM. Jakobson et Lischke ont préparé ainsi le p.-toluène-azo-benzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{.Az=Az.C}^6\text{H}^4\text{.CH}^3$, en partant de la p.-toluidine et du nitrobenzène (*Ann. Chem.*, t. 303, p. 369). Ce procédé donne des rendements assez faibles, et son application n'est pas non plus absolument générale. C'est pourquoi nous l'avons laissé de côté ainsi que les précédents, pour nous adresser à des réactions plus faciles à effectuer (1).

Nous avons essayé d'abord d'appliquer à l'azobenzène et aux dérivés acétylés de l'hydrazobenzène, la réaction de Friedel et Crafts. Nous pensions pouvoir condenser par exemple le chlorure d'acétyle avec l'azobenzène et obtenir ainsi de la benzène-azo-acétophénone $\text{C}^6\text{H}^5\text{.Az=Az.C}^6\text{H}^4\text{ .O.CH}^3$. Cette tentative abouti à aucun résultat, ainsi qu'on le verra plus loin.

Le problème a été résolu par contre, assez facilement, de la façon suivante : nous avons appliqué à un mélange de dérivés nitrés la méthode générale de préparation des hydrazoïques et des azoïques symétriques (réduction par la poudre de zinc en présence de soude et d'alcool, et oxydation subséquente de l'hydrazoïque par l'air, l'oxyde de mercure, etc.) :



L'hydrazoïque dissymétrique n'est naturellement pas le produit unique de la réaction; il se forme aussi de l'azobenzène et de l'azoïque symétrique. Néanmoins, les rendements sont satisfaisants, et ce dernier procédé semble jusqu'à présent d'une application plus générale que ceux que nous mentionnions tout à l'heure.

(1) Nous ne mentionnons pas ici les procédés spéciaux comme, par exemple, l'oxydation des indazols substitués aromatiques qui donne naissance à l'acide benzène-o.-azobenzoïque et à ses homologues (Paal, *D. ch. G.*, t. 24, p. 3060).

Nous avons obtenu ainsi l'aldéhyde p.-benzène-azo-benzoïque et quelques-uns de ses dérivés (1) et nous nous proposons d'étendre la réaction en question à la préparation d'autres dérivés de l'azo-benzène. La description de ces recherches fera l'objet d'un mémoire ultérieur; nous nous bornerons actuellement à décrire d'une façon succincte les essais de condensation au chlorure d'aluminium que nous avons effectués; nous décrirons également quelques dérivés nouveaux de l'hydrazobenzène que nous avons préparés dans le cours de ces recherches.

Essais de condensation au moyen du chlorure d'aluminium.

Ces essais ont été effectués de la façon suivante : l'azobenzène dissous dans du sulfure de carbone et additionné de chlorure, de bromure ou d'anhydride d'acide, est placé dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'un tube à absorption vertical. On introduit alors peu à peu le chlorure ou le bromure d'aluminium de la façon habituelle, et l'on chauffe jusqu'à cessation de réaction.

Dans tous les cas, le produit final s'est présenté sous la forme d'une masse rougeâtre, insoluble dans le sulfure de carbone, qui constituait une combinaison d'azobenzène et de chlorure d'aluminium, combinaison décomposable par l'eau avec mise en liberté d'azobenzène et d'alumine. L'azobenzène a été régénéré presque intégralement dans plusieurs opérations. Quant au chlorure d'acide, tantôt il était détruit totalement (chlorure et bromure d'acétyle), tantôt il restait inaltéré (chlorure de benzoyle).

Les résultats ont été également négatifs lorsque nous avons substitué à l'azobenzène les dérivés mono-acétylé et diacétylé de l'hydrazobenzène. Ici encore, il y a simplement formation d'une combinaison avec le chlorure d'aluminium. Ce fait est d'autant plus remarquable que l'acétanilide dont la constitution est analogue à celle des dérivés acétylés précédents, a pu être condensée

(1) Un mois environ après la publication d'une note préliminaire sur l'aldéhyde benzène-azo-benzoïque (*C. R.*, t. 134, p. 1359), il a paru dans l'*American chemical Journal* (t. 28, p. 34) un mémoire de M. Alway sur l'aldéhyde p.-azoxybenzoïque. Ce mémoire renferme accessoirement la description de l'aldéhyde benzène-p.-azobenzoïque, que l'auteur a obtenue au moyen de l'aniline et de l'aldéhyde p.-nitrosobenzoïque. Les points de fusion attribués par M. Alway à l'aldéhyde et surtout à l'hydrazone, sont notablement plus bas que ceux que nous avons indiqués (116° au lieu de 120°,5, 155° au lieu de 166°); il est probable que ces divergences proviennent d'une purification incomplète des produits de l'auteur américain; de plus nos points de fusion sont corrigés, les siens ne le sont pas. Quoiqu'il en soit, nous nous réservons de compléter l'étude de cette aldéhyde et de ses dérivés.

avec le chlorure d'acétyle en présence de chlorure d'aluminium (Kunckell, *D. ch. G.*, t. 33, p. 2641).

Voici, rapidement énumérés, les essais de condensation que nous avons effectués.

I. Azobenzène (20 gr.), sulfure de carbone (50 gr.), chlorure de benzoyle (50 gr.), chlorure d'aluminium (70 gr.).

II. Azobenzène (40 gr.), sulfure de carbone (100 gr.), chlorure d'acétyle (40 gr.), chlorure d'aluminium (110 gr.). On a récupéré 36 gr. d'azobenzène f. à 67° (au lieu de 68°).

III. Mono-acétylhydrazobenzène (24 gr.), sulfure de carbone (100 gr.), chlorure d'acétyle (30 gr.), chlorure d'aluminium (55 gr.).

IV. Diacétylhydrazobenzène (65 gr.), sulfure de carbone (200 gr.), chlorure de benzoyle (40 gr.), chlorure d'aluminium (70 gr.). Récupéré 60 gr. de dérivé diacétylé.

V. Diacétylhydrazobenzène (58 gr.), sulfure de carbone (100 gr.), anhydride acétique (60 gr.), chlorure d'aluminium (60 gr.). Récupéré 50 gr. de dérivé diacétylé.

VI. Diacétylhydrazobenzène (50 gr.), bromure d'acétyle (65 gr.), sulfure de carbone (200 gr.), bromure d'aluminium (220 gr.). Récupéré 47 gr. de diacétylé.

En résumé, la réaction de Friedel et Crafts n'a pas pu être appliquée à la préparation des dérivés dissymétriques de l'azobenzène.

Combinaison moléculaire de l'azobenzène et du diacétylhydrazobenzène.

Le diacétylhydrazobenzène employé dans les essais précédents a été préparé en chauffant à l'ébullition pendant 3 ou 4 heures, 1 partie d'hydrazobenzène avec 4 parties d'anhydride acétique. Le produit de la réaction était ensuite précipité par l'eau, essoré et purifié par cristallisation dans l'alcool.

En affectuant cette opération avec un hydrazobenzène commercial, assez riche en azobenzène, nous avons obtenu, au lieu du dérivé diacétylé blanc, un produit rouge, bien cristallisé et très peu soluble dans l'alcool. Ce produit constitue *une combinaison moléculaire d'azobenzène et diacétylhydrazobenzène*; il répond à la formule



L'analyse élémentaire a fourni les chiffres suivants, trouvé : C, 73.46; H, 5.75 — théorie : C, 73.54; H, 5.84.

D'ailleurs, cette combinaison a été reproduite par union directe des composants : nous avons dissous 21^{gr},4 de dérivé diacétylé (2/25 mol.) et 7^{gr},25 d'azobenzène (1/25 mol.) dans 50 cc. d'alcool bouillant. Par refroidissement et concentration de la liqueur, nous avons isolé 28 gr. du produit en question (au lieu de 28^{gr},65).

Cette combinaison moléculaire cristallise en prismes clinorhombiques d'un rouge orangé, fusibles à 98°,5-99°; elle se dissout sans décomposition dans l'alcool chaud, l'acide acétique et le sulfure de carbone bouillant. La ligroïne la dissocie peu à peu à froid en laissant un résidu de diacétylhydrazobenzène insoluble, tandis que l'azobenzène entre en solution. Deux déterminations de poids moléculaires effectuées en solution acétique à 10 et à 5 0/0, nous ont montré que le composé était dissocié au moins partiellement.

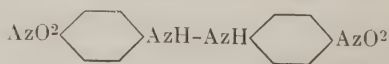
L'action de l'acide nitrique concentré provoque également une décomposition de ce corps; elle donne naissance à un mélange de p.p.-dinitro-azobenzène et de p.p.-dinitrodiacétylhydrazobenzène.

Le dédoublement s'effectue encore dans le vide aux environs de 190°, température à laquelle l'azobenzène distille sans décomposition.

Nous ajouterons en terminant que ni l'acétanilide, ni l'hydrazobenzène, ni son dérivé monoacétylé ne s'unissent à l'azobenzène pour former des combinaisons analogues.

Propriétés et constitution du p.p.-dinitrohydrazobenzène

Le p.p.-dinitrohydrazobenzène



a été étudié par divers auteurs qui lui ont assigné des points de fusion assez variables : 250° [Willgerodt, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 42, p. 49], 220° (Janovsky, *Mon. f. Ch.*, t. 6, p. 160), 234° (Werner, *D. ch. G.*, t. 32, p. 3272), 238° [Rassow, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 65, p. 105].

Nous avons été conduits à nous occuper de ce composé à propos de la détermination de la constitution d'un dérivé dinitré du diacétylhydrazobenzène. Ce dernier prend naissance lorsque l'on nitre le diacétylhydrazobenzène, soit directement, soit en solution dans l'anhydride acétique par le procédé de M. Marquis (*C. R.*, t. 132, p. 140), soit en solution sulfurique. Le meilleur rendement s'obtient en broyant à froid, jusqu'à dissolution complète, 1 part. de dérivé diacétylé avec 2 vol. d'acide sulfurique concentré, et en

introduisant ensuite goutte à goutte $1/2$ vol. d'acide azotique fumant. La température ne doit pas dépasser $+5^{\circ}$. On précipite ensuite par l'eau glacée, on essore, on lave à l'eau froide et on cristalliser le produit dans de l'acétone. Les eaux-mères renferment généralement un peu de p.p.-dinitro-azobenzène f. à 220° . Dans aucun cas, nous n'avons pu isoler de dérivé mononitré.

Le dinitrodiacétylhydrazobenzène cristallise en paillettes d'un jaune pâle, fusibles à $186-187^{\circ}$, très peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'analyse élémentaire du produit a fourni les chiffres suivants, trouvé : C, 53.69; H, 4.05 — calculé : C, 53.6; H, 3.91.

Nous avons cherché à saponifier ce dérivé dans le but d'obtenir un dinitrohydrazobenzène déjà connu, ce qui nous aurait permis de déterminer la position des groupements nitrés. Or, lorsqu'on chauffe le produit en question avec la quantité nécessaire de soude alcoolique, il se dissout, tandis que la liqueur se colore en bleu intense; l'addition d'un excès d'eau ne provoque aucun précipité immédiat, mais si l'on sursature par l'acide chlorhydrique, il se sépare une matière rouge foncé, de consistance résineuse, insoluble dans l'eau, soluble en bleu foncé dans les alcalis. Cette substance est extrêmement oxydable et ne ressemble en rien au dinitrohydrazobenzène décrit par les auteurs mentionnés précédemment. Elle se transforme spontanément et très rapidement à l'air en p.p.-dinitro-azobenzène, *même en présence d'une liqueur acide*; son point de fusion est très élevé et n'a pu être déterminé exactement.

Si l'on effectue la saponification du dinitrodiacétylhydrazobenzène par l'ammoniaque alcoolique en tube scellé, à 100° , on n'obtient que du p.p.-dinitro-azobenzène. Cette réaction établit d'une part la constitution du premier de ces composés, et de l'autre l'oxydabilité du produit de saponification.

Nous avons alors effectué la préparation du p.p.-dinitrohydrazobenzène par la méthode de MM. Willgerodt et Werner (*loc. cit.*), c'est-à-dire en réduisant le p.p.-dinitro-azobenzène par le sulfure d'ammonium en solution alcoolique. La liqueur est ensuite étendue d'eau et précipitée par l'acide chlorhydrique, et le produit purifié par cristallisation dans l'acétone. On obtient ainsi des prismes d'un jaune ambré, solubles en bleu foncé dans les alcalis, qui renferment de l'acétone de cristallisation, et qui s'effleurissent à l'air en prenant une teinte orange. Sous les deux états, le corps est *inoxydable par l'air en solution neutre ou acide*, et il fond à 280° (corr.). Sa composition correspond bien à celle qui exige la

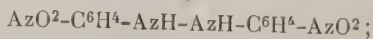
formule d'un dinitrohydrazobenzène. Trouvé : C, 52.59; H, 3.86 — calculé pour $C^{12}H^{10}Az^4O^4$: C, 52.55; H, 3.64.

De plus, l'oxydation du composé en question effectuée au moyen de l'oxyde de mercure en solution alcoolique, fournit presque quantitativement du dinitro-azobenzène.

Les solutions alcalines, bleues, du produit jaune peuvent être chauffées pendant quelque temps au bain-marie sans subir d'altération appréciable autre qu'une oxydation superficielle. Après 10 minutes, par exemple, on peut aciduler et reprécipiter la majeure partie de la substance sous son état primitif. Mais si l'action de la chaleur se prolonge, on obtient alors une masse rouge très oxydable et analogue à celle qui résulte de la saponification du dérivé diacétylé; d'ailleurs cette substance rouge, traitée par le sulfure d'ammonium, repasse sous la forme jaune, stable. Il y a donc une relation très intime entre les deux modifications.

En laissant de côté le point de fusion, nous pouvons confirmer les indications de M. Werner et de M. Rassow, au sujet des propriétés du produit de réduction du dinitro-azobenzène. Ces propriétés sont, comme on va le voir, assez peu compatibles avec la formule d'un dinitrohydrazobenzène : solubilité dans les alcalis fixes (avec une coloration bleu intense), non oxydabilité en solution neutre ou acide, incapacité de fournir un dérivé acétylé ou un dérivé benzoylé sous l'influence de l'anhydride acétique bouillant ou du chlorure de benzoyle et de la soude, incapacité de se combiner aux aldéhydes comme le font les hydrazoïques en général (Rassow, *loc. cit.*).

Si l'on ajoute à ces propriétés, le fait que la saponification du diacétylhydrazobenzène dinitré fournit un corps de propriétés très différentes, il ne sera plus guère possible d'attribuer au produit de réduction du dinitro-azobenzène la structure normale



peut-être pourrait-on lui assigner une formule tautomérique telle que celle-ci :



et analogue à celles que M. Hantzsch a proposées pour les dérivés isonitrés.

Depuis la rédaction du présent mémoire, nous nous sommes aperçus que la réduction d'un mélange de dérivés nitrés avait été

effectuée en solution alcaline, par voie électrolytique. M. Loeb (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2201) a préparé par cette méthode un certain nombre de dérivés dissymétriques renfermant des groupements AzH^2 , CO^2H , SO^3H , etc. Bien que le procédé que nous avons employé soit en somme assez différent, nous abandonnerons à M. Loeb l'étude des azoïques mixtes dont il a naturellement la priorité; nous nous bornerons seulement à terminer celle de l'aldéhyde benzène-azobenzoiïque et de ses dérivés.

D'autre part, nous avons cherché à réduire de la même façon l'alcool o.-nitrobenzylique et l'acétal o.-nitrobenzoïque et nous sommes arrivés à des résultats absolument différents; la réaction s'effectue dans la série orthio d'une façon anormale et variable suivant la nature des groupements fonctionnels. C'est cette étude que nous poursuivons actuellement et qui fera l'objet d'un prochain mémoire.

(Travail fait au laboratoire de 2^e année de l'Institut de chimie appliquée de la Faculté des sciences de Paris.)

N° 198. — Étude sur l'essence de verveine de Grasse; par M. Eug. THEULIER.

L'essence qui fait l'objet de cette étude a été obtenue par distillation des feuilles fraîches du *Verbena triphylla* L., famille des verbénacées, cultivé aux environs de Grasse; 180 kilogr. d'herbe ont fourni 130 gr. d'essence, ce qui donne un rendement de 0,72 0/0.

Après filtration, l'essence obtenue présentait les caractères suivants :

Densité à 13°.....	0 ^{gr} ,919
Pouvoir rotatoire.....	— 16° 20'
Ethers en acétate de linalyle.....	11.20 0/0

Solubilité : insoluble dans l'alcool à 80°; soluble dans un volume d'alcool à 90°; par addition subséquente d'alcool, on n'obtient pas un trouble, mais la séparation de petites lamelles blanches, très brillantes.

Quand on effectue le dosage des éthers, la solution de potasse alcoolique provoque immédiatement une vive teinte rouge.

La coloration de l'essence au sortir de l'alambic est d'un beau jaune clair; son odeur rappelle celle de l'essence de lemongrass, mais avec moins de violence dans le parfum et une odeur citronnée moins prononcée. C'est une erreur de dire que son parfum se rap-

proche de celui de la citronnelle; il en est tout à fait différent et rend très bien l'odeur de la plante avant la distillation. Après saponification des éthers l'essence devient brun foncé, elle prend en outre une odeur camphrée très prononcée.

Par action du froid (mélange de glace et de sel), il se dépose une petite quantité de produits solides. L'essence, séparée de ce dépôt par filtration, devient soluble en toutes proportions dans l'alcool à 90°; c'est donc ce corps qui se précipite par action de l'alcool à 90° sur l'essence primitive. Pour les 130 gr. ainsi traités, après lavage à l'alcool et purification, on a obtenu 0^{gr},300 de produit. Ce composé est blanc, son aspect cireux. Il est difficilement soluble dans l'alcool fort, cependant à l'ébullition il s'en dissout un peu, mais par refroidissement la presque totalité se précipite. Il ne présente pas de forme cristalline, sous le microscope on aperçoit de petites masses rondes. Il a été purifié par dissolution dans l'alcool bouillant, le froid le laisse déposer sous forme de petites lamelles que l'on sépare par filtration; sur le filtre toutes ces particules s'agglomèrent et forment une pellicule unie, très brillante, comme des écailles d'ablette. Le point de fusion de ce corps est situé à 62°,5.

100 gr. d'essence de verveine ont été débarrassés des aldéhydes d'après les indications de Tiemann, par traitement au bisulfite de soude, bicarbonate de soude et agitation pendant 2 jours. La solution bisulfitique des aldéhydes est décantée et épuisée à l'éther; la partie non entrée en combinaison est séparée, lavée et filtrée; son poids est de 75 gr. La solution aqueuse, traitée par la soude, donne les aldéhydes dont le poids est de 20^{gr},800.

Je ne m'occuperai ici que de la partie non aldéhydique, les aldéhydes ayant été étudiés par M. M. Kerschbaum. Les 75 gr. obtenus sont séchés au sulfate de soude et filtrés; leurs propriétés sont les suivantes :

Densité à 15°.....	0,920
Pouvoir rotatoire.....	— 22°

64 gr. sont fractionnés sous une pression de 14 mm. La distillation commence à 63°. De 63 à 70°, il passe 10^{gr},650 d'une densité de 0,856 à 15° et possédant un pouvoir rotatoire de — 39°30'; entre 70-85°, il passe 6^{gr},200 de densité 0,8581 à 15° et possédant un pouvoir rotatoire de — 54°28'; entre 85-100°, il ne distille que 2^{gr},300 possédant une densité de 0,8592 à 15°; de 100°, le thermomètre monte rapidement à 120° et de 100 à 132°, on recueille 7^{gr},310 de densité 0,9088 à 15°, pouvoir rotatoire — 9°20'; la cin-

quième fraction de 132 à 140° donne 9^{gr},350, densité 0,9089 à 15°, pouvoir rotatoire — 10°16'; de 140 à 150°, 7^{gr},540, densité 0,922 à 15°, pouvoir rotatoire — 8°; de 150 à 162°, 8 gr., densité 0,9544 à 15°, pouvoir rotatoire — 0°14'. Ces résultats mis sous forme de tableau nous donnent :

	Température de distillation.	Poids. ^{gr}	Densité à 15°.	Pouvoir rotatoire.
I.....	63- 70°	10,650	0,856	—39°30'
II.....	70- 85	6,200	0,8581	—54°28'
III.....	85-100	2,380	0,8592	»
IV.....	100-132	7,310	0,9088	— 9°20'
V.....	132-140	9,350	0,9089	—10°16'
VI.....	140-150	7,540	0,922	— 8°00'
VII.....	150-162	8,000	0,9544	— 0°14'
Résidu.....	»	11,870	»	»
Pertes.....	»	0,700	»	»
		<u>64,000</u>		

De l'examen des quatre premières fractions, on voit que le pouvoir rotatoire de — 39°30' monte à — 54°28' pour redescendre à — 9°20'; cette brusque variation nous indique donc au début au moins deux terpènes dont le plus important forme la fraction II. Les fractions IV et V ont la même densité et des pouvoirs rotatoires très peu différents, de plus on peut dire que le fractionnement s'est opéré de 120 à 140°, nous aurons donc dans ces groupes un composé important à rechercher; enfin, la densité augmentant et le pouvoir rotatoire diminuant graduellement, la portion VII doit renfermer un corps à point d'ébullition élevé, de forte densité et à peu près inactif.

Pour un examen plus approfondi, les parties I, II, III sont réunies et 13^{gr},400 sont distillés à la pression ordinaire dans un appareil à distillation fractionnée. Le thermomètre monte aussitôt à 173°,5 et la portion la plus importante passe entre 173°,5 et 176°; les autres fractionnements sont très faibles. On a obtenu :

	Température de distillation.	Poids. ^{gr}	Densité à 22°.	Pouvoir rotatoire.
I.....	173,5-176°	8,800	0,851	—58°30'
II.....	176,0-178	1,250	»	»
III.....	178,0-193	0,980	»	»
Résidu.....	»	1,870	»	»
Pertes.....	»	0,500	»	»
		<u>13,400</u>		

La fraction I est traitée en solution acétique par du brome en ayant soin de bien refroidir; l'absorption se fait très rapidement au début, puis elle devient plus lente vers la fin. Plusieurs heures après la dernière addition de brome, il se forme, au fond du récipient, un léger dépôt que l'on essore entre deux feuilles de papier; on obtient de la sorte quelques petits fragments solides, mais dont le point de fusion n'est situé qu'à $96^{\circ},5$. Cette différence avec le point de fusion du tétrabromure de limonène provient, sans nul doute, de ce que le produit obtenu est resté souillé d'impuretés; vu la faible quantité du dépôt, il ne fallait pas songer à une purification. Néanmoins, d'après ce qui précède, on peut affirmer presque sûrement que, parmi les terpènes de l'essence de verveine de Grasse, se trouve le limonène gauche.

Les fractions IV et V, qui ont des propriétés voisines, sont réunies et triturées avec du chlorure de calcium bien sec, puis le tout est abandonné plusieurs heures dans un exsiccateur refroidi. La bouillie formée s'est prise en masse, laquelle, après un broyage, est traitée par de l'éther de pétrole léger à plusieurs reprises, de façon à bien laver le composé formé. Après dessiccation, celui-ci abandonne avec l'eau environ 3 gr. de liquide que l'on lave à plusieurs reprises à l'eau. Le composé obtenu présente bien l'odeur du géraniol; oxydé par le mélange chromique, il donne un corps à odeur de citral. Un essai fait pour caractériser le citral par formation d'acide citrylnaphtocinchoninique a donné un précipité si faible qu'il a été impossible de prendre le point de fusion; mais la combinaison avec le chlorure de calcium et l'oxydation sont deux points qui peuvent caractériser le géraniol.

D'après les propriétés de la fraction VII, nous pouvons avoir affaire soit à un alcool sesquiterpénique, soit à un sesquiterpène; mais après un essai d'acétylation resté infructueux, il n'y a que l'hypothèse de la présence d'un sesquiterpène qui soit valable. Le peu de matière en jeu ne nous a pas permis d'isoler ce sesquiterpène et d'en déterminer les principales propriétés.

En résumé, ce travail nous apprend que l'essence de verveine de Grasse possède une faible proportion d'aldéhydes, 20,80 0/0. Elle est, en outre, caractérisée par la présence d'un stéaroptène fondant à $62^{\circ},5$ se séparant facilement de l'essence par refroidissement. Sa solubilité est très faible puisque elle ne se dissout que dans l'alcool à 90° ; par contre, sa densité est très élevée grâce à la présence d'un sesquiterpène. En dehors du citral déjà reconnu, on peut admettre dans cette essence, comme principaux consti-

tuants : 1° le limonène gauche; 2° le géraniol; 3° un sesquiterpène.

(Travail fait au laboratoire de chimie de la maison Lautier fils, matières premières de parfumerie.)

N° 199. — Le méthylantranilate de méthyle dans l'organisme végétal; par M. Eugène CHARABOT.

La présence d'éthers d'acides amidés, l'antranilate de méthyle et le méthylantranilate de méthyle, a été signalée déjà dans un certain nombre d'huiles essentielles. En particulier, M. Walbaum (1) a rencontré un peu de méthylantranilate de méthyle dans l'essence extraite des zestes de mandarines. Mais jusqu'ici ces substances n'avaient été trouvées qu'en très faible proportion. Mes études sur le chimisme végétal m'ont conduit à examiner l'essence élaborée par la feuille du mandarinier (*Citrus madurensis*) et à constater qu'il s'agit là d'une véritable source naturelle de méthylantranilate de méthyle.

Cette essence, obtenue par distillation avec la vapeur d'eau, se présente sous la forme d'un liquide fluorescent, doué d'une odeur forte, déviant de $+6^{\circ}40'$ le plan de polarisation de la lumière sous une épaisseur de 100 mm. Elle a comme coefficient de saponification 160. Après ébullition avec l'anhydride acétique, en présence d'un peu d'acétate de sodium fondu, le coefficient de saponification s'est trouvé sensiblement réduit. Cette constatation singulière m'a fait soupçonner la présence d'un éther d'acide amidé.

A 1 cc. d'un mélange renfermant 1 volume d'acide sulfurique concentré et 5 volumes d'éther, j'ai ajouté 0^{cc},5 d'huile essentielle; aussitôt des cristaux se sont formés et finalement le produit s'est pris en masse. Les cristaux ont été séparés rapidement, lavés à l'alcool et à l'éther, puis décomposés par la soude; ils ont donné naissance à une huile qui s'est concrétée par refroidissement avec de la glace.

Pour isoler la combinaison amidée dont la présence se trouvait ainsi démontrée, j'ai agité 60 gr. d'huile essentielle avec 250 gr. d'acide sulfurique à 25 0/0. La partie insoluble pesait 30 gr., ce qui montre que l'essence de feuilles de mandarinier renferme 50 0/0 environ du composé azoté dont je vais faire connaître la nature. La solution sulfurique a été filtrée, puis additionnée de

(1) WALBAUM, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 62, p. 135.

soude jusqu'à réaction alcaline, en ayant soin de refroidir avec de la glace; l'éther d'acide amidé ainsi remis en liberté a été séparé par agitation avec de l'éther, puis purifié par cristallisation, en refroidissant à -15° sa solution dans l'éther de pétrole.

Il se présente sous la forme d'une masse cristalline nacrée fusible à $+19^{\circ}$; ses solutions, même extrêmement diluées, possèdent une superbe fluorescence violacée.

L'analyse de ce corps a fourni les résultats suivants : C, 65.88; H, 6.91. Ces nombres, ainsi que le point de fusion du composé, correspondent au *méthylanthranilate de méthyle* (calculé pour $C^9H^{11}O^2Az$: C, 65.45; H, 6.67).

Pour identifier cet éther d'une façon plus rigoureuse, je l'ai saponifié en le chauffant pendant six heures au bain-marie avec un excès de potasse alcoolique; j'ai ensuite distillé l'alcool et, par addition d'acide acétique, mis l'acide amidé en liberté. Celui-ci a été recueilli sur un filtre, essoré à la trompe et soumis à la cristallisation dans l'alcool bouillant. Il se présente sous la forme d'aiguilles sublimables fusibles à 179° , communiquant aux divers dissolvants une fluorescence violacée.

L'analyse permet de lui assigner la formule $C^8H^9O^2Az$. Elle a, en effet, fourni les nombres suivants : C, 63.23; H, 6.07; Az, 9.16 (calculé pour $C^8H^9O^2Az$: C, 63.54; H, 5.97; Az, 9.27).

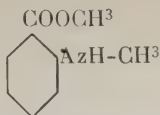
Le coefficient de saturation (nombre de milligrammes de potasse KOH nécessaires pour saturer 1 gr. d'acide) calculé pour l'acide $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO^2H \\ AzH.CH^3 \end{smallmatrix}$ est 371,6; une détermination directe faite en présence de la phthaléine du phénol m'a donné le nombre 371,2.

Enfin, l'identification de cet acide avec l'*acide méthylanthranilique* a été complétée en préparant son dérivé acétylé. Ce dérivé s'obtient en traitant par un poids égal d'anhydride acétique le corps à caractériser, chauffant au bain-marie, neutralisant avec la soude, épuisant le produit au moyen de l'éther pour éliminer les matières résineuses formées et mettant en liberté l'acide acétyl-méthylanthranilique par addition d'acide sulfurique. Retiré au moyen du chloroforme et purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, le produit formé fond à 186° . Il est donc bien identique avec l'acide acétyl-méthylanthranilique décrit par M. Fortmann (1).

Ces observations permettent de conclure que l'essence de

(1) FORTMANN, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 55, p. 123.

feuilles de mandarinier renferme environ 50 0/0 de *méthylantranilate de méthyle*



Jusqu'ici des proportions aussi notables d'éther d'acide amidé n'avaient jamais été signalées dans les huiles essentielles. L'abondance du méthylantranilate de méthyle dans un organe, la feuille, de première importance physiologique permet de supposer que ce corps doit jouer, dans le milieu assimilateur du mandarinier, un rôle des plus intéressants.

(Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 200. — Sur l'emploi du noir en œnologie. Ses avantages et ses inconvénients; par M. CARI-MANTRAND.

On sait, depuis les travaux de Lowitz, que le noir animal, grâce à ses propriétés absorbantes et décolorantes, est l'élément indispensable aux industries du raffinage des sucres, du glucose, des tartres bruts, etc. Ce qu'on ignore généralement, c'est que le même agent d'épuration est employé avec succès depuis une vingtaine d'années à la décoloration des vins. A en juger par le nombre considérable de tonnes de noir que l'industrie livre journellement pour la décoloration des vins dans nos grands centres vinicoles du Midi et de l'Algérie, on est en droit de conclure que ce produit est destiné à occuper le premier rang dans la nomenclature des produits œnologiques. Dès maintenant, on peut affirmer que les deux tiers des vins blancs qui se consomment en France ne sont en réalité que des vins d'assez faible valeur, décolorés au noir. Il résulte en effet de la statistique officielle que Paris boit de plus en plus de vin. Il est évident que ce résultat a été obtenu par le bon marché des vins des deux dernières récoltes, et surtout par la suppression presque complète des droits d'octroi sur les boissons hygiéniques. Il est entré dans Paris, en 1901, 6,799,483 hectolitres de vin. En 1900, année qui avait pourtant bénéficié de l'Exposition universelle, il n'était entré que 5,505,863 hectolitres. Pour les années précédentes les totaux avaient été respectivement de 5,090,443 hectolitres pour 1899, et seulement de 4,494,632 hectolitres pour 1898. L'augmentation de 1901 sur 1900 est donc de 1,193,620 hectolitres. Cette plus-value porte principalement sur les vins blancs.

M. C. Berthelon, industriel à Lyon, a revendiqué pour lui l'honneur de la découverte de l'application du noir épuré à la vinification. Selon toute apparence de probabilité des essais bien antérieurs aux siens ont été effectués dans le même but par Figuier, pharmacien à Montpellier, en 1811.

Quoiqu'il en soit de la date de priorité de cette intéressante découverte, on peut dire qu'elle est officiellement admise dans le haut commerce des vins. Loin d'être déconseillée, la pratique de la vinification en blanc est encouragée par nos œnologues les plus en vogue. C'est ainsi que M. V. Martinand, chimiste œnologue à Marseille, bien connu par ses études sur les ferments, a fait breveter tout récemment un procédé spécial de vinification en blanc à l'aide du noir épuré.

Les vins qu'on déroutit par ce procédé sont généralement des aramons de plaine, plant productif par excellence qui fournit des vins titrant de 7 à 9° d'alcool, à acidité élevée, achetés à la propriété par le commerce en gros au prix de 3 à 5 francs l'hectolitre (récolte 1901). On nomme vins jaunes, gris ou rosés, des vins faits avec de la vendange qu'on laisse séjourner de 24 à 48 heures, suivant la nuance qu'on veut obtenir, dans la cuve de fermentation. On sépare, au bout de ce temps, la grappe du moût à la tire et au pressoir, et ce dernier continuant à fermenter sans avoir de matière colorante à dissoudre, donne une coloration intermédiaire entre le vin blanc et le vin rouge. Ces vins sont quelquefois employés en nature au coupage de vins rouges alcoolisés dont on veut abaisser le degré alcoolique et masquer ainsi le vinage (le mélange d'un vin rosé à acidité élevée et à faible degré à un vin rouge alcoolisé et riche en extrait sec, rend illusoire, pour déceler la fraude, l'application de la règle *alcool-acide et rapport alcool-extrait*, instituée dans ce but par le Comité consultatif des arts et manufactures). Ces vins sont destinés de préférence à être blanchis. La vermoutherie en fait aussi une grande consommation, ce qui lui permet de livrer avec une marge encore rémunératrice des vermouths à 17° au prix de 25 à 30 francs l'hectolitre.

Le noir qu'on emploie à la décoloration des vins est livré par l'industrie, en pâte, à 80 0/0 d'eau, au prix de 90 à 100 francs les 100 kilogr. S'il est pur, il ne sera constitué que de carbone uni à 2 à 3 0/0 de substances minérales insolubles dans l'acide chlorhydrique employé à son lavage. Il doit être exempt de toute trace de phosphate de chaux indécomposé et d'acidité; ne plus dégager la moindre odeur au contact des acides minéraux étendus, ni communiquer la moindre saveur au vin. Dans ces conditions, il cons-

titue le décolorant par excellence et le plus économique parce qu'il agit à faible dose exclusivement sur la matière colorante du vin. Dans cet état d'hydratation sa puissance décolorante est considérable. La dose à employer pour la décoloration d'un vin rosé varie avec la nature de celui-ci.

En général, pour les aramons de plaine de 7 à 9° d'alcool, le poids de 150 à 400 gr. par hectolitre est bien suffisant, mais pour les vins récoltés en Algérie, cette dose est notablement dépassée. Elle atteint quelquefois 1 kilogr. par hectolitre. La vinification dans ce pays étant difficile à cause de la température élevée de l'époque des vendanges (fin août, commencement de septembre), ces vins renferment de ce fait une assez forte proportion de sucre non transformé en alcool et le traitement au noir corrige, dans bien des cas, leur goût de terroir fortement prononcé.

Le procédé de décoloration est fort simple : on fait un essai préparatoire sur un litre qui servira à établir la dose pour la totalité du vin mis en œuvre. On délaie le noir dans un peu de vin, puis, quand la pâte est devenue liquide, on la verse dans le vin contenu dans le foudre. On mélange bien à l'aide de la pompe à air et on laisse reposer. Le lendemain ou le surlendemain, on procède à la filtration ou mieux à la précipitation du noir par un collage. Il est indispensable, dans ce dernier cas, de faire dissoudre au préalable, dans le vin, au moment de l'opération, de 10 à 15 gr. de tannin pur, par hectolitre. Sans cette précaution, on s'exposerait à une précipitation incomplète de l'albumine contenue dans le clarifiant et le vin resterait louche. Les clarifiants qu'on emploie pour cet usage sont vendus tout préparés par l'industrie; ils sont obtenus par macération dans l'eau de colle de poisson (ichthyocolle). Il suffit de verser de 100 à 200 gr. par hectolitre de cette préparation pour obtenir l'effet cherché. 24 heures après cette opération, le vin, complètement dépouillé, est d'une grande limpidité.

On peut substituer à ces colles le sang frais qui agit par son albumine aux doses ci-dessus, malheureusement il est très altérable pendant l'été, il demande à être employé immédiatement. Il a l'inconvénient de diminuer le poids de l'extrait sec; néanmoins ce clarifiant jouit d'une certaine vogue et il y a lieu de l'employer chaque fois qu'on aura besoin d'un collage énergique pour les vins d'Algérie, par exemple, très riches en extrait sec.

Toutes ces opérations — décoloration et collage — doivent se faire par un temps sec et frais, à des époques de l'année déterminées.

Le vin après collage est soutiré, additionné d'une dose de bisulfite ou d'acide sulfureux produit par la combustion des mèches soufrées, n'excédant pas 200 mgr. par litre de gaz SO^2 et conservé en fûts ou en foudre. Ainsi traité, le vin sera parfaitement décoloré et ne peut plus rougir sous l'influence de quelques gouttes d'acide sulfurique. Ce but est même intentionnellement dépassé afin de pouvoir y remédier par addition d'un peu de caramel qui a l'avantage de communiquer au vin une teinte jaune paille très recherchée.

Mistelles ou moûts de vendange alcoolisés.

On nomme ainsi des moûts de raisins frais mûtés à l'alcool avant tout commencement de fermentation qui entrent dans la confection des vermouths et de certains vins de liqueur. Les mistelles de raisins blancs sont plus estimées que celles obtenues par expression avec des raisins noirs. Dans cette catégorie se rangent les muscats d'Orient et de Grèce, improprement dénommés vins de liqueur, qui ne sont que des moûts très liquoreux mûtés à l'alcool. Les vins muscats de Frontignan, si estimés et très rares aujourd'hui (la production totale de la région n'excédant pas 100 hectolitres), sont préparés à l'aide de muscats de Grèce et de Turquie. Les claires sont réservées pour certains vins de liqueur et apéritifs blancs de choix.

Pour procéder à la décoloration d'une mistelle rosée, on opère comme pour un vin. La quantité de noir est d'autant plus forte que le degré densimétrique du moût est plus élevé. Il n'est pas rare d'employer plus de 1 kilogr. de noir (quelquefois 2) pour des densités égales à 11 et 12° Baumé, ce qui a l'inconvénient d'enlever toute saveur au produit ainsi traité. Il faut donc restreindre l'emploi du noir et se contenter d'une décoloration partielle sous peine d'obtenir une eau sucrée simplement alcoolisée. La décoloration par le noir n'est intéressante et avantageuse que pour des mistelles titrant de 8 à 10° Baumé (degré de liqueur).

Par ce qui précède j'ai fait connaître les caractères chimiques et les conditions que doit présenter tout bon noir bien fabriqué. Par suite des soins apportés à son épuration — la concurrence aidant — ce progrès est depuis longtemps réalisé. Néanmoins il n'est pas sans intérêt de signaler aux personnes peu compétentes les inconvénients inhérents à une mauvaise fabrication, à un noir vendu bon marché, par exemple.

L'impureté principale, lorsqu'il s'agit de procéder à la décoloration d'un vin rosé à acidité élevée, est la présence du phosphate de chaux indécomposé. Ce sel est facilement dissous à la faveur des acides libres du vin, et il se forme des combinaisons calciques plus ou moins solubles qui ont l'inconvénient de s'opposer à la clarification du vin. Il n'est pas rare de constater, en effet, qu'un vin traité dans ces conditions, collé ou filtré, partant très limpide, se ternit au bout de quelques jours. Ce phénomène se produit au moment d'un soutirage et sous l'influence d'une brusque variation de température. Les expériences que j'ai entreprises à ce sujet m'ont toujours montré qu'il fallait en attribuer la cause au phosphate de chaux préexistant dans le noir employé, principalement les noirs en poudre, car il suffit de précipiter la chaux par l'oxalate d'ammoniaque pour constater que le vin, une fois filtré, reprend sa limpidité première d'une façon définitive (je ne conseille pas ce moyen comme pratique à cause de la toxicité de ce réactif, mais simplement comme procédé de laboratoire). Les œnologues m'en sauront gré, je l'espère!

Une remarque semblable s'applique à certains vins blancs de cépages blancs qui renferment des quantités de tartrate de chaux souvent supérieures à celle du bitartrate de potasse, et qui présentent les mêmes inconvénients au point de vue de leur limpidité que ceux blanchis au noir. Je signalerai le cas tout à fait remarquable d'un vermouth sec, fabriqué depuis 12 ans, avec du vin blanc d'Espagne (Manche), et conservé en foudre depuis cette époque. Un échantillon provenant d'un foudre de 200 hectolitres m'a été adressé le 15 mai 1902 par MM. Marigo et C^{ie}, de Cette. En voici l'analyse :

Degré alcoolique.....	16°
Acidité totale, exprimée en acide sulfurique 0/00.....	4 ^{gr} 90
Extrait sec à 100°.....	24,20
Sulfate de potasse.....	2,27
Chaux.....	0,596
Tartrate de chaux (8 aq.) correspondant.....	2,77

Ce vermouth n'a acquis sa limpidité première qu'après élimination complète du tartrate de chaux.

En conséquence, la présence de combinaisons calciques dans les vins de cette nature est un manque de garantie de leur conservation. Le danger n'est plus le même lorsqu'il s'agit de la décoloration par le noir d'un moût de vendange alcoolisé, parce que le chiffre d'acidité est faible, presque toujours inférieur à 2 gr. par

litre, exprimé en acide sulfurique. Aussi a-t-on conseillé l'emploi de noirs incomplètement débarrassés de leur phosphate de chaux. Ces noirs, dénommés *noirs de débouillage*, renferment de 40 à 45 0/0 de carbone et de 35 à 40 0/0 d'eau.

Noir en pâte : sa composition, sa préparation.

On donne la préférence, pour cette fabrication, aux noirs en poudre parce qu'ils sont plus riches en carbone que ceux en grains, et plus facilement attaquables à froid par l'acide chlorhydrique.

Analyse d'un noir en poudre de la manufacture de Pilon frères, à Chantenay-Nantes.

Eau	9.22
Carbone	13.15
Phosphate de chaux.....	60.90
Silice et oxyde de fer.....	3.95
Eléments non dosés.....	13.48
	100.00

Le procédé d'épuration du noir industriel est fort simple et ne nécessite aucun outillage spécial. On fait l'attaque du noir dans de grandes cuves en chêne, en le traitant à froid par 10 parties d'eau mélangées de 1,25 partie ou 1,5 partie d'acide chlorhydrique du commerce, et on le lave ensuite méthodiquement avec 10 parties d'eau, chaque fois jusqu'à élimination de toute trace d'acidité.

Les 15 centièmes de charbon qui restent conservent après essorage, quatre fois leur poids d'eau (80 0/0 d'eau, 20 0/0 de noir).

Analyses de noirs en pâte industriels.

	NOMS DES FABRICANTS.						
	C. BERTHELON (Lyon).	LAMOTHE et ABIER (Bordeaux).	TESSIER et HUYARD (Bordeaux).	C. JAUNE (Béziers).		TRÉMON- DIÈRE et LE GLOA- HEC (Nantes).	ÉTABLIS- SEMENTS POULENC (Paris).
Eau	85.90	79.00	77.20	84.80	85.30	78.00	80.85
Carbone	11.13	14.26	14.84	12.60	13.00	14.22	15.70
Cendres totales	2.97	6.74	7.96	2.60	1.20	7.78	3.45
Cendres .	Sable et fer...	»	4.50	2.08	»	5.80	2.70
	P ² O ³ 3CaO	»	3.46	0.52	»	1.98	0.75

Ces noirs, vendus au prix de 90 à 100 fr. les 100 kilogs, jouissent d'une certaine réputation et sont employés concurremment à Cette et dans la région.

J'ai constaté que l'adjonction de 5 0/0 de Kieselgühr à un noir en pâte à 80 0/0 d'eau et totalement exempt de phosphate indécomposé augmentait le pouvoir décolorant et agissait comme un puissant clarifiant. De par sa composition chimique le Kieselgühr (silice pure) n'agit que comme divisant et absorbant. Dans bien des cas il rend de réels services notamment pour la clarification des vins rouges de lies et de presse car il n'altère pas la matière colorante rouge.

Analyses des noirs.

On dose l'eau, le carbone, le phosphate et le carbonate de chaux, l'insoluble, par les méthodes connues. Je les rappellerai brièvement.

Eau. — Par dessiccation à 105° de 5 gr. noir jusqu'à poids constant. La durée de la dessiccation d'un noir en pâte exige au moins 4 heures. On pèse rapidement le noir étant très hygroscopique.

Carbone et Insoluble. — Dans un vase de Bohême on arrose avec de l'eau et ensuite 50 cc. d'acide chlorhydrique pur 10 gr. de noir brut. Lorsque le dégagement de CO^2 a cessé on chauffe pendant 10 minutes. Les substances solubles dans l'acide entrent en dissolution. On rassemble le résidu sur un filtre taré, on le lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage n'offre plus de réaction acide et ne précipite plus par le nitrate d'argent. On dessèche ensuite à 105° le filtre avec le résidu et on pèse jusqu'à poids constant. Le résidu représente le carbone + les matières insolubles. Pour en effectuer la séparation, on introduit celui-ci avec le filtre dans une capsule en platine tarée et on calcine au rouge. Le résidu de l'incinération doit être blanc légèrement rougeâtre. Mais il ne doit pas être gris. Il se compose de sable, d'argile introduite accidentellement dans la fabrication du noir.

En retranchant, le poids des cendres de celui trouvé précédemment pour le carbone et les autres substances insolubles on en déduit la teneur centésimale en carbone.

Pour le noir en pâte épuré, on en dessèche rapidement 10 gr. dans une capsule en platine tarée, maintenue au-dessus d'un bec Bunsen dont la flamme est disposée en veilleuse, et on incinère ensuite au moufle. On note le poids. Le résidu de l'incinération est

repris par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. On chauffe quelques instants pour faciliter la dissolution du phosphate de chaux indécomposé; on retire la capsule du feu étend d'eau et recueille les matières insolubles sur un filtre. On le lave, sèche et calcine. La différence de poids constatée lors de la première pesée représente le phosphate de chaux et l'oxyde de fer passé en dissolution. Le poids de Fe_2O_3 est négligeable.

Carbonate de chaux. — Ce dosage s'effectue volumétriquement à l'aide des nombreux appareils imaginés dans ce but, ou par différence de poids.

Pour empêcher le gaz carbonique de se dissoudre dans l'eau de la cuve, il faut avoir soin de recouvrir la surface du liquide d'une mince couche de pétrole avant d'immerger la cloche à gaz. A 15° 1 cc. de gaz représente 0^{sr},00423 de carbonate de chaux. Pour chaque différence de température de 5 degrés en plus, il suffit de retrancher 0^{sr},0000727 par centimètre cube de gaz; pour chaque différence de 5 degrés en moins, on ajoutera au contraire 0^{sr},0000727 par centimètre cube de gaz.

Acide phosphorique. — On utilise pour ce dosage le liquide provenant de l'attaque du noir par l'acide chlorhydrique (1) dont on fait un volume de 500 cc. On prélève 25 cc. de la solution acide de phosphate de chaux représentant 0^{sr},25 de noir; on sature l'acidité par quelques gouttes de lessive de soude étendue ou d'ammoniaque jusqu'à apparition d'un léger trouble persistant.

On clarifie ensuite de nouveau le liquide par une addition de 2 à 3 gouttes d'acide azotique; on ajoute 5 cc. de la solution d'acétate de soude dans l'acide acétique, plus 50 cc. d'eau distillée; on porte à l'ébullition et l'on procède à la titration de P^2O_5 par la liqueur titrée d'acétate d'urane et le ferrocyanure de potassium comme indicateur.

Pouvoir décolorant. — Pour cette détermination on prépare :

1° Une solution de fuchsine à 0^{sr},250 pour 1,000 cc.

2° Un vin type rosé par dilution au 1/10 de vin de Jacques.

On détermine ensuite à l'aide d'un essai colorimétrique fort simple l'intensité de coloration du vin de la manière suivante :

Dans 2 tubes à essais de mêmes dimensions (24 cm. de hauteur sur 24 mm. de diam.), on verse dans l'un 50 cc. de la solution de fuchsine et, dans l'autre 30 cc. environ d'eau distillée additionnée

(1) Pour le dosage du carbone et de l'insoluble.

de 1 cc. acide sulfurique à 66°. On remplit ensuite une burette graduée au 1/10 de cc. du vin de Jacquez nature et l'on verse goutte à goutte ce vin dans le tube, contenant l'eau acidulée jusqu'à identité de teinte. On complète à 50 cc. avec de l'eau et l'on compare à nouveau. Un deuxième essai permet de préciser l'identification de la matière colorante.

Dans l'expérience il m'a fallu verser 10 cc. de vin de Jacquez; donc 10 cc. de ce vin = 50 cc. de la solution de fuchsine correspondant à 0^{gr},0125. Par suite, l'intensité de la matière colorante de un litre de vin = 1^{gr},25 de fuschine pure dans 1000 cc. eau.

On procède ensuite à la décoloration complète du litre de vin, rosé à l'aide du noir en pâte, dont on a préalablement dosé le carbone. Il m'a fallu 3 gr. pour cette décoloration; le noir employé renfermait 17 0/0 de carbone.

Un deuxième essai a été pratiqué dans les mêmes conditions avec du noir sec chimiquement pur sur 1 litre de vin rosé type. Il a fallu également employer 3 gr. de ce noir pour arriver au même degré de décoloration, soit 3 gr. de carbone, contre 0^{gr},51 provenant du noir en pâte à 17 0/0.

Le pouvoir décolorant respectif est exprimé par le rapport :

$$\frac{0^{\text{gr}},51}{3} = \frac{100}{5,88},$$

à poids égal le noir hydraté est près de 6 fois plus actif que le même noir préalablement desséché.

Avant de terminer cette étude il m'a semblé indispensable de vérifier par l'analyse, si le noir n'exerçait aucune action sur les éléments constitutifs du vin après sa décoloration. Dans ce but j'ai préparé un vin fortement rosé à l'aide d'un vin de cette nature additionné de vin rouge. La dose de noir employé était de 10 gr. par litre, chiffre auquel on atteint rarement dans la pratique.

Voici quel en a été le résultat :

Vin nature.

Alcool 0/0 en volume.....	10°5
Extrait sec à 100° 0/00.....	22 ^{gr} 30
Acidité totale, exprimée en SO ⁴ H ² 0/00.....	5,30
Acidité volatile, en acide acétique.....	1,48
Cendres.....	2,90
Alcalinité des cendres en CO ³ K ²	1,30
Bitartrate de potasse.....	3,00

Vin décoloré au noir (filtré).

Alcool 0/0 en volume.....	10°3
Extrait sec à 100° 0/00.....	21 ^{gr} 25
Acidité totale, exprimée en SO^3H^2	5,40
Acidité volatile, en acide acétique.....	1,40
Cendres.....	2,95
Alcalinité des cendres en CO^3K^2	1,24
Bitartrate de potasse.....	2,82

La différence porte sur le poids de l'extrait sec = 1 gr. 05 représentant le poids de la matière colorante absorbée par le noir.

A la dégustation les vins blanchis offrent peu de différence avec le vin type traité, et cette différence porte davantage sur le bouquet que sur la saveur. Elle n'est sensible à la dégustation que si la dose de noir est supérieure à 300 gr. par hectolitre.

Remarque. — Le choix des os pour la fabrication du noir n'est pas indifférent comme on pourrait le croire. Il est certain en effet que les os de bœuf donneront un noir bien préférable à celui obtenu par la calcination en vase clos des os de cheval quoique la richesse en carbone de celui-ci soit plus élevée. La valeur d'un noir destiné à l'analogie ne résidera donc pas uniquement dans ses proportions respectives de carbone et de cendres, mais de la façon dont il se comportera en tant qu'agent décolorant comparativement à un noir type. Dans un essai de ce genre pratiqué en grand sur quatre lots de noirs de différents fournisseurs, j'ai constaté une plus value sensible en faveur d'un noir en pâte exclusivement fabriqué avec des os de bœuf.

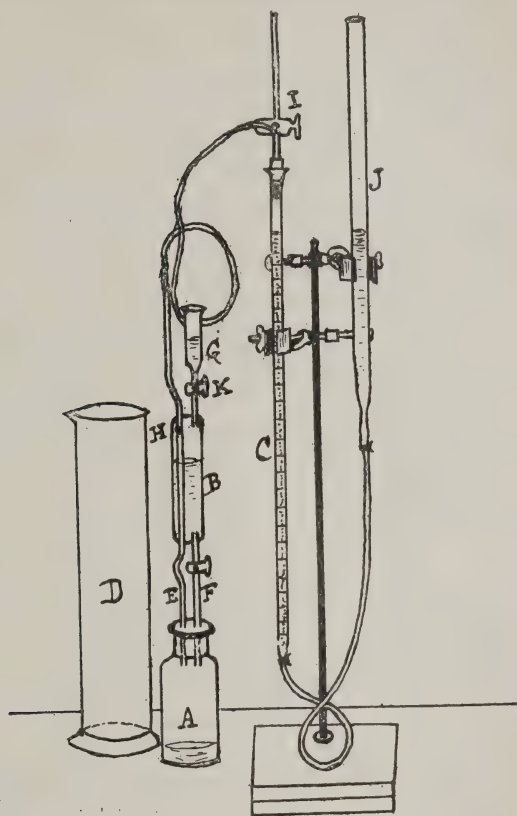
C'est sans doute à la présence de substances azotées particulières aux os de cheval et produites pendant la combustion qu'il faut attribuer cette influence, car le vin après décoloration contracte une odeur et une saveur désagréable caractéristique qui le fait déprécier.

N° 201. — Sur un nouvel appareil à dosage d'azote ;
par MM. Ch. PORCHER et M. BRISAC.

Cet appareil se compose de deux parties, l'une (A-B) où se passe la réaction qui met l'azote en liberté (décomposition de sels ammoniacaux par l'hypobromite), l'autre (C-J) qui constitue le gazomètre.

La première est toute en verre. On y compte d'abord un poudrier A de 250 à 300 cc. de capacité, dans lequel on met la solution du sel ammoniacal.

Ce poudrier est fermé par un large bouchon en verre soufflé finement rodé, traversé par deux tubes E et F qui le mettent en communication, le tube E, avec le gazomètre C par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc et d'un robinet I, le tube F avec le récipient B destiné à contenir l'hypobromite. Celui-ci est versé au



Ch. B.

moyen d'un tube à entonnoir G muni du robinet K. Alors que le tube E traverse la partie B pour se continuer au delà, le tube F ne fait qu'affleurer à la calotte inférieure de cette partie et il possède à son tour un robinet.

Le tube E est percé en H, un peu avant de sortir du récipient B, d'un petit trou. Grâce à ce dernier, si on suppose le robinet K fermé et le robinet I tourné de façon à mettre en relation le gazomètre C et le poudrier A, on voit que l'atmosphère de B est à la fois en communication avec celle de C et celle de A. Par suite,

quand on ouvrira le robinet F et que l'hypobromite s'écoulera dans le flacon A, les variations de volume enregistrées par le gazomètre C ne seront dues qu'à l'azote dégagé.

Pour se servir de l'appareil, voici comment on opère :

Dans le poudrier A on met la solution du sel ammoniacal, résultat d'un Kjeldahl par exemple, et on bouche en ayant soin de tenir le robinet F fermé. Ensuite on fait couler dans la portion B, par le tube G, une quantité suffisante d'hypobromite et on ferme après le robinet K. — Puis, on place la partie A-B dans l'éprouvette D remplie d'eau froide. Pendant toutes ces manœuvres, le robinet I était tourné de façon à mettre l'atmosphère de A-B en communication avec l'air extérieur (au préalable l'égalité de niveau avait été établie entre le tube gradué C et le tube J). Lorsque l'équilibre de température est établi, on tourne le robinet I afin de mettre en communication A-B et C. On ouvre alors le robinet F, l'hypobromite passe en A, l'azote se dégage; on agite afin de faciliter le dégagement et quand la réaction est terminée, on égalise les niveaux entre les tubes C et J. Le volume d'azote formé est mesuré dans le gazomètre C et son poids calculé à la température du laboratoire. On attend pour faire la lecture que, de nouveau, l'équilibre des températures se soit bien établi.

Il a pu nous arriver de ne pas introduire suffisamment d'hypobromite dans B; mais, malgré cela, grâce au dispositif de cet appareil, le dosage n'est pas manqué. Il suffit de faire la lecture de l'azote dégagé, puis de ramener au 0 dans le tube C. On introduira du nouvel hypobromite tout fraîchement préparé (car c'est à l'altération trop rapide de ce réactif qu'on doit les mécomptes qui ont pu obliger à s'y reprendre à deux fois) en B, et lorsque l'équilibre des températures entre toutes les parties de l'appareil sera atteint, on opérera comme ci-dessus. Le nouveau dégagement de gaz vient s'ajouter au premier et le total donne le même chiffre que si on avait opéré en une seule fois.

Cet appareil pourrait servir également au dosage de CO_2 dans les carbonates.

(Laboratoire de chimie de l'École vétérinaire de Lyon.)

N° 202. — Sur la nature de la bufonine;
par M. Gabriel BERTRAND.

J'ai montré, en collaboration avec C. Phisalix (1), que le venin du crapaud doit sa toxicité à deux substances principales : la

1) *Comptes rendus*, 1902, t. 135, p. 46-48.

bufotaline, arrêtant en systole le cœur de la grenouille, absolument comme la digitaline, et la bufoténine, que son action paralysante rapproche jusqu'à un certain point du curare.

D'après un mémoire récent (1), Faust a déjà obtenu la première de ces substances, mais à l'état impur. La seconde lui a échappé; par contre, il a décrit un autre corps, cristallisé, fusible à $+152^{\circ}$, auquel il a donné le nom de bufonine.

D'après lui, ce nouveau corps répondrait à la formule $C^{34}H^{54}O^2$. Facilement soluble dans l'alcool chaud, le chloroforme et le benzène, il se dissout difficilement dans l'éther, très peu dans l'alcool froid et dans l'eau. Avec le chloroforme, ou l'anhydride acétique, et l'acide sulfurique, il donne à peu près les réactions colorées de la cholestérine; mais, au contraire de cette substance, il peut être évaporé avec de l'acide chlorhydrique et du perchlore de fer sans fournir aucune coloration. Enfin, la bufonine posséderait la même action physiologique que la bufotaline, mais un degré très faible, vraisemblablement, ajoute Faust, à cause de sa difficile solubilité.

Comme j'en ai déjà fait la remarque, avec Phiralex, la bufonine n'existe pas dans le venin du crapaud extrait directement des glandes. Elle tire son origine des autres parties de la peau et la confusion de Faust provient de la méthode employée par lui pour l'étude du venin.

Cette méthode consiste, en effet, à faire macérer les peaux entières des crapauds avec de l'alcool à 96° . Après plusieurs semaines, on évapore la solution pour chasser l'alcool et l'on reprend le résidu par l'eau. La partie insoluble, recristallisée dans l'alcool chaud, constitue la bufonine.

J'ai obtenu la même substance, non seulement par la méthode de Faust (2), mais mieux encore en épuisant les peaux desséchées dans le vide par le sulfure de carbone. L'extrait sulfocarbonique, placé dans un endroit froid, se prend peu à peu en une bouillie cristalline. On essore à la pompe et on purifie la portion solide en la recristallisant plusieurs fois à l'aide de l'alcool.

Il m'a fallu 1400 crapauds pour obtenir 7 gr. de cette substance que j'ai pu identifier ensuite avec la cholestérine ordinaire.

Ce n'est cependant pas sans quelques difficultés que je suis arrivé à ce dernier résultat. Le produit extrait des peaux de

(1) *Ueber Bufonin und Bufotalin*, 1902. Leipzig, Hirschfeld, éditeur, 35 pages.

(2) La bufotaline est très peu soluble dans l'eau; une certaine quantité doit donc se précipiter quand on reprend l'extrait alcoolique et souille le produit principal.

crapauds retient avec persistance une petite quantité de substances étrangères, principalement des graisses pour lesquelles il est un très bon dissolvant, même à l'état solide. Ces substances modifient d'une manière sensible ses propriétés physiques et ses réactions colorées et, comme cela est arrivé peut-être dans d'autres cas, on croit qu'il s'agit d'un corps différent de la véritable cholestérine.

En prenant de l'alcool d'un titre relativement faible, à 90 centièmes, par exemple, on arrive déjà à une purification avancée. Cet alcool, en effet, dissout à peine les matières grasses et les sépare au mieux de la cholestérine, qu'on retrouve, après une série de cristallisations, avec ses principales constantes physiques (point de fusion, pouvoir rotatoire, etc.).

Ce point acquis, on peut opérer la purification d'une manière beaucoup plus rapide en traitant le produit, grossièrement purifié, par la potasse alcoolique. Dans une expérience, conduite quantitativement, on a chauffé 2^{gr},34 de produit, déjà recristallisé deux fois dans l'alcool à 95 0/0, avec 10 cc. d'alcool et 0^{gr},5 de potasse. Après 10 minutes d'ébullition, on a évaporé à sec, au bain-marie, repris le résidu par l'eau et épuisé l'émulsion par l'éther, dans une boule à robinet. L'éther, filtré et distillé, a laissé 2^{gr},24 de résidu. Celui-ci, recristallisé dans un peu d'alcool, a donné finalement 2^{gr},22 de cholestérine blanche, nacrée, fondant à $+148^{\circ}$, exactement comme la cholestérine de la bile.

D'autre part, la solution alcaline, acidulée par l'acide chlorhydrique, évaporée à sec et épuisée par l'éther, a abandonné à celui-ci 0^{gr},07 de substances ayant l'aspect et les principaux caractères des acides gras.

Si l'on tient compte du poids moléculaire de la cholestérine et des chiffres de rendement donnés par cette expérience, on voit qu'on avait bien affaire à de la cholestérine, légèrement impure et non à une combinaison définie de ce corps.

J'ai comparé, pour plus de certitude, la cholestérine des peaux de crapauds avec celle extraite des calculs biliaires de l'homme et purifiée, elle aussi, avec grand soin.

Les analyses élémentaires ont donné des résultats concordants :

	Cholestérine de crapaud.	Cholestérine biliaire.
Carbone	84.03	84.16
Hydrogène.....	12.12	12.15

Les déterminations du point de fusion (au bloc Maquenne), de

la solubilité (dans l'alcool à 90°) et du pouvoir rotatoire (dans le chloroforme) ont donné les mêmes chiffres :

	Cholestérine de crapaud.	Cholestérine biliaire.
Point de fusion.....	+148°	+148°
Solubilité (à +18-19°)	0.44 0/0	0.42 0/0
$[\alpha]_D$ à +25° (concentration 2 0/0).	-37°30'	-37°30' (1)

Enfin, toutes les réactions colorées, y compris celle à l'acide chlorhydrique et au perchlorure de fer, ont été absolument identiques.

Il faut donc conclure que la bufonine de Faust n'est pas un principe immédiat nouveau : c'est tout simplement de la cholestérine ordinaire, lévogyre, souillée par diverses impuretés, parmi lesquelles un peu de bufotaline lui donne une certaine activité sur le cœur de la grenouille.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Recherches sur les forces électromotrices; M. BERTHELOT (*C. R.*, t. 134, p. 793-807; 14.4.1902). — Sur quelques phénomènes de polarisation voltaïque; M. BERTHELOT (*C. R.*, t. 134, p. 865-873; 21.4.1902). — Sur les procédés destinés à constater l'action électrolytique d'une pile; M. BERTHELOT (*C. R.*, t. 134, p. 873-876; 21.4.1902). — Etudes sur les piles fondées sur l'action réciproque des liquides oxydants et réducteurs. Dissolvants communs. Action des acides sur les bases; M. BERTHELOT (*C. R.*, t. 134, p. 933-950; 28.4.1902). — Etudes sur les piles fondées sur le concours d'une réaction saline avec l'action réciproque des liquides oxydants et réducteurs. Conclusions; M. BERTHELOT (*C. R.*, t. 134, p. 1009-1030; 5.5.1902). — Dans ces cinq importants mémoires, l'auteur étudie la force électromotrice et le débit électrolytique des piles constituées par deux liquides sans métaux. Ses expériences ont porté sur les systèmes suivants : 1° réaction d'un acide libre (sulfurique, oxalique, formique, lactique) sur une base libre (Na-AzH³). — 2° Réaction d'un acide sur son sel de Na ou AzH³. — 3° Réaction

(1) Rapporté au produit fondu, c'est-à-dire déshydraté.

d'une base sur le sel qu'elle forme avec un acide. — 4° Réaction d'un acide sur le sel d'un autre acide et en particulier sur le bicarbonate de soude. — 5° Action réciproque de deux solutions inégalement concentrées d'un même sel. — Il a étudié aussi l'influence de l'atmosphère gazeuse et spécialement de l'hydrogène sur les électrodes.

L'un des liquides était placé dans un vase poreux, l'autre dans un vase extérieur; les électrodes étaient formées par des lames de platine de 20 cm. d'une épaisseur de 0^{mm},2. Les systèmes ci-dessus permettent de réaliser des éléments de pile dont la force électromotrice peut atteindre 0,6 volt par élément, mais ne donnant lieu, toutefois, à aucun débit électrolytique extérieur.

Ce débit pouvait être constaté soit par l'électrolyse de l'eau acidulée, nécessitant 1,6 volt, soit par l'électrolyse de l'eau acidulée additionnée de pyrogallol, nécessitant 0,8 volt, soit enfin par l'électrolyse du sulfate de soude additionné d'un peu de tournesol. Ces électrolyses étaient produites à l'aide d'électrodes à *la Wollaston*. On obtient un débit extérieur sensible en associant aux systèmes précédents des corps oxydables ou oxydants placés aux pôles convenables. Les oxydants (H_2O_2) au pôle positif; les réducteurs (pyrogallol, formol, glucose) au pôle négatif. Cette addition augmente considérablement la force électromotrice des piles, l'accroissement étant surtout marqué avec les corps oxydables (pyrogallol, etc.) mis en présence des alcalis.

Voici, très sommairement rapportés, quelques-uns des résultats obtenus.

I. *Dissolvant commun* placé dans les deux vases, avec corps oxydable dans le vase poreux: 1° *dissolvant neutre* pas de débit extérieur; 2° *dissolvant acide* pas de débit extérieur; 3° *dissolvant alcalin* débit extérieur, plus accentué si l'on ajoute de l'eau oxygénée dans le vase extérieur.

II *Système (acide + base)*: 1° SO_4H_2 et $(\text{NaOH} + \text{pyrogallol})$, débit extérieur faible s'arrêtant bientôt; 2° (ac. oxalique + H_2O_2) et $(\text{NaOH} + \text{pyrogallol})$, électrolyse extérieure appréciable avec trois éléments.

III. *Acide + sel de soude* (ac. sulfurique, oxalique, formique, lactique), avec H_2O et pyrogallol à leurs pôles respectifs: électrolyse visible.

IV. *Soude + sel de soude*: électrolyse appréciable avec pyrogallol seul.

V. *Acide + CO_3NaH* : électrolyse appréciable avec pyrogallol et H_2O_2 ou formol et H_2O_2 .

Les conclusions, intéressant la chimie physiologique, que l'auteur tire de ses expériences ne peuvent être résumées ici, nous renvoyons le lecteur aux mémoires originaux. R. MARQUIS.

Polymérisation et chaleur de formation de l'oxyde de zinc ; de FORCRAND (*C. R.*, t. 134, p. 1426; 16.6.1902). — I. Chaleur de dissolution du zinc pur dans SO^4H^2 étendu (98 gr. = 4 l.) $+ 39^{\text{cal}}, 21$.

II. Chaleurs de dissolution dans le même acide de différents oxydes de zinc :

1° ZnO produit par déshydration à 125° de $\text{Zn}(\text{OH}^2)$ cristallisé, $+ 25^{\text{cal}}, 24$;

2° ZnO produit par décomposition à 350° de l'azotate, $+ 25^{\text{cal}}, 23$;

3° ZnO provenant de la déshydration de l'hydrate et chauffé au chalumeau, $+ 23^{\text{cal}}, 01$.

4° ZnO produit par la combustion de Zn dans l'oxygène, $+ 23^{\text{cal}}, 51$.

On déduit de ces nombres, les chaleurs de formation des oxydes correspondants qui sont :

$$+ 82^{\text{cal}}, 97; \quad + 82^{\text{cal}}, 98; \quad + 84^{\text{cal}}, 30; \quad + 84^{\text{cal}}, 70.$$

Ces nombres vont en croissant; si l'on admet que l'oxyde se polymérise quand on le chauffe, cette polymérisation serait exothermique et dégagerait :

$$84, 70 - 82, 97 = + 1^{\text{cal}}, 73. \quad \text{R. MARQUIS.}$$

Combinaisons de l'hydrogène sulfuré avec le chlorure d'aluminium anhydre; E. BAUD (*C. R.*, t. 134, p. 1429; 16.6.1902).

— Al^2Cl^6 donne avec H^2S liquide un composé $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{H}^2\text{S}$ qui se dissocie à -45° en H^2S et Al^2Cl^6 . H^2S ; ce dernier est stable à la temp. ordinaire, sa chaleur de dissolution est de $+ 150^{\text{cal}}, 56$, ce qui donne pour sa chaleur de formation $+ 9^{\text{cal}}, 45$; il a une tension de dissociation de 760 mm. à $+ 60^\circ$. Si l'on calcule sa chaleur de

formation par la formule de M. de Forcrand $\frac{Q}{T} = 30$, on trouve

$Q = 9^{\text{cal}}, 99$, ce qui concorde avec l'expérience. R. MARQUIS.

BIBLIOGRAPHIE

Notions fondamentales de chimie organique; par **M. Ch. MOUREU**, professeur agrégé à l'Ecole supérieure de pharmacie de l'Université de Paris (chez Gauthier-Villars).

Ce petit livre de 300 pages a été écrit pour des élèves. Il constitue, suivant l'heureuse expression de l'auteur, comme une sorte d'introduction à l'étude de la chimie organique. Et c'est bien ainsi que se présente l'ouvrage. Bien déçu serait l'étudiant qui croirait y trouver un abrégé de chimie organique qu'il suffirait d'apprendre et de savoir parfaitement! Le livre vise un autre but et a une portée plus haute. Il veut être la clé qui permettra à l'élève d'ouvrir les traités plus ou moins complets de chimie organique et d'en assimiler la matière. Tout l'ouvrage s'inspire de cette idée.

L'auteur s'est attaché à développer toutes les notions fondamentales; il a exposé avec la plus grande clarté les principes les plus importants sur lesquels reposent les méthodes expérimentales, sans jamais entrer dans le détail des manipulations. Une très large place, environ le cinquième du livre, a été consacrée au développement des notions qui sont les bases mêmes de la théorie et de la notation atomiques et à l'exposé des théories qui régissent la chimie organique moderne. Molécules, atomes, enchaînement des atomes de carbone, isomérisie dans le plan et dans l'espace, fonctions chimiques, autant de notions clairement et sobrement exposées.

L'histoire des fonctions chimiques les plus importantes est ensuite abordée: carbures acycliques et cycliques, alcools, phénols, aldéhydes, acétones, acides, amines, nitriles, amides, etc. A propos de chacune de ces fonctions, les principaux procédés de formation et les propriétés les plus générales sont indiqués avec soin.

L'auteur a également étudié quelques fonctions multiples et mixtes, et, dans ce groupe, il convient de signaler un chapitre sur les sucres, excellent dans sa concision.

Enfin l'ouvrage se termine par l'étude de quelques composés hétérocycliques: thiophène, furfurane, pyridine, etc.

En résumé, le jugement rigoureux dans le choix des faits, la méthode dans l'exposition et la clarté dans la forme, tels sont les mérites qui assureront à ce livre le meilleur accueil auprès des étudiants de nos écoles.

AMAND VALEUR.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 14 NOVEMBRE 1902.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. J. BARREAU, pharmacien à Mareuil-sur-Lay (Vendée), présenté par MM. MOUREU et BÉHAL;

M. JOUBERT (Ernest), pharmacien au Gué-de-Velluire (Vendée), présenté par MM. BÉHAL et MOUREU;

M. LUSSAC, pharmacien, 205 *bis*, boulevard Raspail, présenté par MM. MOUREU et BÉHAL;

M. BERGEVIN (Célestin), pharmacien de 1^{re} classe, ancien interne des hôpitaux, à Henrichemont (Cher), présenté par MM. GASSELIN et BÉHAL;

M. GIRARDOT (René), pharmacien de 1^{re} classe, ancien interne des hôpitaux, Grande-Rue, à Louhans (Saône-et-Loire), présenté par MM. GASSELIN et BÉHAL;

M. le professeur Maurice DE THIERRY, 15, boulevard de Pérolles, à Fribourg (Suisse), présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL;

M. CHATAGNIER, directeur de l'usine « Société des parfums du Littoral », à Fréjus (Var), présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL;

M. ABENOIT (Maxime), 5, rue de la Paroisse, à Versailles, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL;

M. BLANCHET, pharmacien de 1^{re} classe à l'Institut Pasteur, présenté par MM. MOISSAN et BERTRAND.

M. BLAISE a déposé un pli cacheté à la date du 23 juillet 1902.

M. Paul BOURCET a déposé un pli cacheté à la date du 15 septembre 1902.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Un mémoire sur le *sulfure de fer, ses propriétés et son état dans le fer fondu*, par M. H. Le Châtelier et M. Ziegler;

Un fascicule de l'*Académie nationale des Sciences de Washington*;

Un fascicule du *Dictionnaire de chimie industrielle*, de Villor et Guichard;

Un numéro de la *Houille blanche*;

Un fascicule du *World's fair bulletin*;

Trois numéros du *Bulletin de la Société industrielle du nord de la France*;

Le tome I^{er} des *Œuvres complètes*, de Galissard de Marignac;

Un *Reconnaissance in the Cape Nome and Norton Bay Regions, Alaska (1900)*;

Quatre numéros des *Archives de médecine et de chirurgie spéciales*;

Une brochure *Year book of the Michigan College of Mines*;

Un volume *Response in the living and non-living*, par Jagadis Chunder Bose;

Un fascicule de *Chimie physique de Van't Hoff*;

Un fascicule *Encyclopédie de technique microscopique*;

Trois volumes *United States geological Survey*.

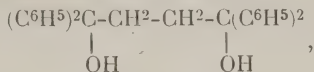
Le ministre de l'Instruction publique adresse à la Société le programme du 41^e Congrès des Sociétés savantes qui s'ouvrira à Bordeaux le 14 avril 1903. Les membres de la Société qui voudraient prendre part au Congrès sont invités à envoyer leurs mémoires avant le 20 janvier prochain, au 5^e bureau de la Direction de l'enseignement.

Le bureau a reçu une lettre annonçant la formation de la commission exécutive française du 5^e Congrès de chimie appliquée qui se tiendra à Berlin du 2 au 8 juin 1903. Cette commission est formée de la façon suivante : *Président d'honneur* : M. Berthelot; *Président* : M. Henri Moissan; *Vice-présidents* : MM. Deherain, Durin, Gallois et Lindet; *Membres* : MM. Barbet, Pellet et Vivien; *Secrétaire général* : M. Dupont; *Secrétaire adjoint* : M. Siltz.

MM. les membres de la Société chimique peuvent s'inscrire dès aujourd'hui auprès du secrétaire du Congrès à Berlin (Charlottenburg), M. le D^r Pulvermacher.

M. Amand VALEUR a obtenu la benzopinacone par l'action du bromure de phényle-magnésium sur l'oxalate de méthyle et sur le

benzile. Le succinate d'éthyle réagissant sur un excès d'iodure de méthyle-magnésium en solution dans l'éther anhydre fournit le diméthyl-hexanediol, F. 90°, déjà obtenu par Lelmsky par l'action de CH_3MgI sur l'acétonylacétone; en substituant $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ à CH_3MgI dans cette réaction, on obtient outre une petite quantité de biphényle $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5$ du tétraphénylbutanediol



crist. avec 1 mol. d'acétone et F. 208°. Ce composé, simplement cristallisé dans l'acide acétique bouillant perd une molécule d'eau et se transforme en un *oxyde* $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}$, F. 182°; ce dernier soumis à l'ébullition avec de l'acide acétique contenant HCl ou SO_4H_2 perd H_2O et fournit un *carbure* $\text{C}_{28}\text{H}_{22}$, F. 202°, qui cristallise dans le benzène en retenant une molécule de ce solvant. L'oxyde $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}$ et le carbure $\text{C}_{28}\text{H}_{22}$ ne fixent par le brome à froid.

M. Gab. BERTRAND a trouvé de petites quantités d'arsenic chez tous les animaux qu'il a examinés, depuis les vertébrés supérieurs jusqu'aux spongiaires.

Il en a trouvé également dans les tissus les plus divers, de sorte que l'arsenic apparaît aujourd'hui, au même titre que le carbone, l'azote, le soufre ou le phosphore, comme un élément fondamental du protoplasma.

M. MARQUIS entretient la Société de ses recherches sur la nitration du furfurane et sur les dérivés de la dialdéhyde fumarique (ou maléïque).

M. H. LE CHATELIER et M. ZIEGLER, agrégé de l'Institut technologique de Karkoff, ont eu l'occasion au cours d'études métallurgiques d'observer quelques propriétés des sulfures de fer, de manganèse et de nickel qui peuvent présenter un certain intérêt au point de vue purement chimique.

Le sulfure de fer fondu des laboratoires est un mélange de sulfure de fer, de fer métallique et d'oxyde de fer, ces deux derniers corps pouvant former ensemble jusqu'à la moitié du produit total. Pour obtenir le protosulfure fondu, le mieux est de partir du bisulfure naturel et de le chauffer vers 1200° dans une atmosphère réductrice ou dans un creuset brasqué. A une plus haute température, ce sulfure se dissocie et, à 1400°, il perd la moitié de son soufre. Mais le culot ainsi obtenu n'est pas un sous-sulfure, mais bien un mélange de fer métallique cristallisé en grandes dendrites rectangulaires ou hexagonales.

Le sulfure de fer présente deux transformations allotropiques, l'une à 140° et l'autre vers 200°. Elles se manifestent par des perturbations dans la dilatation et dans la conductibilité électrique. Ce sulfure de fer fond à 970°.

Le sulfure de manganèse contrairement au sulfure de fer est très peu fusible, il est moins fusible que le fer et c'est cette propriété qui explique le rôle favorable exercé par le manganèse sur les aciers sulfureux.

Le sulfure de nickel est assez fusible et dissout alors en grande quantité le nickel. Sa couleur est la même que celle du métal et, pour ce motif, il n'est pas facile de reconnaître sa présence dans les culots ainsi fondus, sans faire intervenir des réactifs d'attaque convenables.

Ces expériences montrent que les prétendus sous-sulfures de fer et de nickel ne sont que des mélanges du protosulfure avec le métal.

M. H. Le Chatelier cite incidemment une observation intéressante qu'il a eu l'occasion de faire au cours de ces études. L'acide chlorhydrique gazeux, en solution dans l'alcool absolu, dissout le fer sans dégagement gazeux. Le liquide incolore ainsi obtenu s'oxyde au contact de l'air en se prenant en gelée. Il se forme sans doute dans la première phase de l'opération des composés organo-métalliques analogues à ceux que M. Grignard a découverts avec le magnésium. Le nickel semble se comporter de même, mais la dissolution de métal est très lente. Avec le zinc et l'étain, on observe un certain dégagement gazeux.

M. TIFFENEAC entretient la Société de l'étude qu'il a faite de l'action du sodium et de celle du magnésium sur l' ω -bromostyrène et sur le dibromure de styrène.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 203. — Préparation et propriétés de l'hydrure de potassium ; par M. Henri MOISSAN.

Le potassium maintenu pendant plusieurs heures dans une atmosphère d'hydrogène, à la température de 350°, ne tarde pas à se recouvrir d'une couche transparente et cristalline d'un hydrure au travers de laquelle on aperçoit la surface brillante du métal

non attaqué. Cet hydrure peut être séparé de l'excès de métal, ainsi que nous l'avons indiqué (1), par un épuisement au moyen du gaz ammoniac liquéfié, bien exempt de toute trace d'humidité. Le potassium est enlevé à l'état de potassammonium, et il reste une matière blanche, légère, qui est un hydrure alcalin.

Nous avons cherché à préparer ce composé en variant le temps de l'expérience et la température.

Nous avons opéré avec du potassium sous forme de fils métalliques maintenu dans une petite nacelle de fer. Cette nacelle était disposée dans un tube horizontal en verre de Bohême, traversé par un courant d'hydrogène pur et sec. En employant un appareil à hydrogène continu de Deville, il était facile de maintenir dans le tube de verre un courant gazeux à une tension supérieure à la pression atmosphérique d'environ 40 cm. de mercure. En réalisant cette expérience dans une bouteille de fer à -350° , température d'ébullition du mercure, la formation de cet hydrure est très lente.

Après 8 à 10 heures de chauffe, on voit qu'il s'est formé à l'une des extrémités de la nacelle (celle qui est opposée à l'entrée dans le tube du gaz hydrogène froid), une petite houppe de cristaux blancs enchevêtrés ayant l'apparence de filaments de coton. Dans ces conditions, il n'a pas distillé de vapeur métallique, et le verre n'est pas attaqué.

Si l'on répète la même expérience vers 440° , température d'ébullition du soufre, du potassium métallique vient se condenser dans la partie froide du tube et, de chaque côté de la nacelle, il se forme un mince anneau de métal, et un anneau blanc d'hydrure. Le verre est alors attaqué par la vapeur de potassium.

Nous avons préféré, pour obtenir l'hydrure de potassium, chauffer doucement le tube de verre renfermant la nacelle à une température de 360° , de telle façon que la partie inférieure du tube fût seule portée à cette température.

Dans ces conditions, l'hydrure se forme assez facilement et vient se condenser à la partie supérieure du tube qui se trouve à une température moins élevée. Cette disposition très simple réalise un tube chaud et froid dans lequel l'hydrure est condensé à une température inférieure à celle de sa décomposition. De plus, la petite quantité d'hydrure dissocié fournit du potassium qui, se trouvant sur une paroi à 300° , en présence d'un grand excès d'hydrogène, régénère l'hydrure. On obtient ainsi un feutrage de fines

(1) H. MOISSAN, Étude de l'amalgame d'ammonium (*C. R.*, 1901, t. 133, p. 803)

aiguilles blanches qui, lorsque l'expérience est bien conduite, ne contiennent pas de potassium libre. Les cristaux sont un peu plus gros et moins altérables que ceux qui sont préparés par condensation de l'hydrure sous forme d'un anneau placé au-delà de la nacelle.

Dès que l'expérience est terminée, on laisse refroidir l'appareil, tout en maintenant le courant d'hydrogène, puis on retire la nacelle contenant l'excès de potassium, et le tube de verre renfermant l'hydrure est scellé à ses deux extrémités.

Propriétés. — L'hydrure de potassium est un des corps les plus altérables que nous connaissions. Il fixe l'humidité de l'air avec une très grande rapidité, et se décompose aussitôt en dégageant de l'hydrogène et en laissant de la potasse. Il décompose l'eau froide à la température ordinaire sans incandescence, produisant, à son contact, le bruit d'un fer rouge, avec dégagement tumultueux de gaz hydrogène. Il est insoluble dans l'essence de térébenthine, le benzène, l'éther et le sulfure de carbone. Il se dissout dans le potassium en fusion. Sa densité est voisine de 0,80. Elle a été prise au moyen d'un mélange de benzène et d'éther de pétrole, en proportions telles que l'hydrure puisse se maintenir au milieu du mélange.

Chauffé dans le vide à une température inférieure au rouge sombre, il se dédouble en potassium et hydrogène. Cette propriété, comme nous le verrons plus loin, a servi à en établir la composition. Si l'on élève lentement la température, ce composé se dissocie avant sa décomposition complète, et, dans la partie froide du tube, il se reproduit un mince anneau blanc d'hydrure, à côté d'un anneau de potassium métallique.

Au contact du fluor à froid, il prend feu immédiatement, et la chaleur dégagée dès le début de la combinaison est telle que le restant de l'hydrure est décomposé violemment, l'hydrogène se combinant de suite au fluor et le potassium brûlant avec plus de lenteur dans l'excès de fluor.

Projeté dans une atmosphère de chlore, il devient incandescent et donne de l'acide chlorhydrique et du chlorure de potassium.

L'hydrure de potassium prend feu dans l'oxygène sec à la température ordinaire avec un grand dégagement de chaleur. Il se forme de la potasse hydratée et il distille une petite quantité d'eau. Son maniement à l'air est très difficile, et il prend feu dès qu'on cherche à le sortir du tube dans lequel il a été préparé.

En présence du soufre fondu, la décomposition se fait de

même avec incandescence. On recueille du sulfure de potassium et de l'hydrogène sulfuré.

Très légèrement chauffé dans un courant d'acide carbonique, l'hydrure réagit avec incandescence. Dans l'hydrogène sulfuré, à température peu élevée, il fournit de même du sulfure de potassium et un dégagement d'hydrogène.

Mélangé à l'oxyde de cuivre ou à l'oxyde de plomb et légèrement chauffé, il réduit ces oxydes et met le métal plomb ou cuivre en liberté.

Dans le gaz ammoniac liquéfié, à la pression ordinaire, l'hydrure de potassium ne fournit pas de combinaison. Au contraire, en tube scellé, avec l'ammoniac liquide, il donne à froid une combinaison soluble dans un excès d'ammoniac; chauffé vers 400° dans un courant de gaz ammoniac, il fournit l'amidure de potassium.

Analyse. — L'analyse de l'hydrure de potassium a été faite de deux façons différentes,

Nous avons placé un poids déterminé de cet hydrure dans un tube de verre de Bohême mis en communication avec une trompe à mercure. L'hydrure de potassium est stable dans ces conditions à la température ordinaire, mais dès qu'on le chauffe légèrement, il se dédouble en potassium et hydrogène. Le gaz hydrogène est recueilli, puis mesuré dans une éprouvette pleine de mercure, et le potassium condensé dans le tube est mis ensuite en contact avec de l'eau. Le métal fournit ainsi un volume ramené à 0° et 760 mm. à peu près égal de gaz hydrogène.

Cette première expérience indique que la composition de cet hydrure répond à la formule KH. Nous ajouterons qu'au moyen d'analyses eudiométriques nous nous sommes assuré de la pureté du gaz hydrogène ainsi préparé.

Les analyses 1, 2 et 3 ont été faites en décomposant dans le vide une petite quantité d'hydrure par la chaleur. L'hydrogène est recueilli puis mesuré; enfin son volume est ramené à 0° et 760 mm. On laisse ensuite le potassium s'oxyder lentement en présence de l'air humide exempt d'acide carbonique, et la potasse formée est ensuite dosée.

Ces nouvelles analyses répondent aussi à la formule KH. Elles nous ont donné les chiffres suivants :

	1.	2.	3.	Théorie pour KH.
Potassium	97.6	97.6	97.49	97.5
Hydrogène.....	2.3	2.4	2.5	2.5

Conclusions. — En résumé, par l'action de l'hydrogène sur le

potassium à une température de 360° , on obtient un hydrure blanc, cristallisé, de formule KH , instantanément décomposable par l'eau, prenant feu à froid dans le fluor, dans le chlore et dans l'oxygène sec, possédant des propriétés réductrices très énergiques, et comparable comme aspect et comme propriétés à l'hydrure de calcium que nous avons décrit précédemment (1).

**N° 204. — Préparation et propriétés de l'hydrure de sodium;
par M. Henri MOISSAN.**

Le sodium, de même que le potassium, peut se combiner à l'hydrogène pour donner un composé défini et cristallisé, de formule NaH . Cette combinaison est mise en évidence en chauffant avec précaution du fil brillant de sodium disposé dans une petite nacelle de fer dans la partie courbe d'une éprouvette de verre remplie de gaz hydrogène bien sec. En élevant lentement la température du sodium et en la maintenant à 360° , on voit bientôt de petits cristaux blancs très légers venir se condenser au-dessus de la nacelle et former un lacs de fines aiguilles.

Cette expérience est assez délicate à réaliser parce que la formation et la décomposition de l'hydrure de sodium se limitent mutuellement à la même température.

Si nous chauffons par exemple du sodium dans un courant d'hydrogène à $+340^{\circ}$, température déterminée au moyen de la pince thermo-électrique, le métal ne tarde pas à se recouvrir d'une couche transparente d'hydrure, mais le produit ne se volatilise pas. Cependant lorsque l'expérience dure une dizaine d'heures, sous une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique, on obtient un très léger anneau d'hydrure, ou bien une petite houppe de cristaux à l'extrémité de la nacelle de fer qui contient le métal alcalin. A cette température le verre n'est pas attaqué.

Si l'on répète cette expérience à 430° température également prise à la pince thermo-électrique, l'hydrure de sodium se forme, mais en même temps le sodium se volatilise en assez grande quantité, l'attaque du verre se produit, et l'on voit l'intérieur du tube se recouvrir d'un enduit brun ou noir de silicium, et de silicates alcalins. En même temps il se dépose en avant et en arrière de la nacelle un sublimé blanc d'aiguilles très fines qui sont souillées par une petite quantité de métal alcalin.

(1) H. MOISSAN, Recherches sur le calcium et ses composés (*Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 18, p. 289).

Enfin si l'on opère à 800° dans un tube de fer, le sodium distille, et il se forme dans la partie froide, en présence du sodium n'ayant plus qu'une faible tension de vapeur un anneau blanc d'hydrure contenant le plus souvent du métal finement divisé.

Mais l'hydrure de sodium est soluble dans le sodium, de telle sorte que si nous prenons le métal alcalin contenu dans les nacelles de fer qui ont été chauffées dans un courant d'hydrogène à 360 ou à 430° , il sera possible de séparer cet hydrure de l'excès de sodium. Il suffit pour cela d'épuiser le contenu de la nacelle par de l'ammoniac liquéfié à la température de -40° . Dans ces conditions, tout le métal alcalin est dissous sous forme de sodammonium et il reste une substance blanche qui est lavée à l'éther sec et séchée à la trompe sans avoir le contact de l'air. Cette matière blanche chauffée ensuite dans le vide, se dédouble en gaz hydrogène et en sodium. Ce n'est pas cependant un hydrure absolument pur. Malgré tous les soins apportés à cette manipulation, l'hydrure renferme toujours un peu d'oxyde de sodium, qui reste dans la nacelle après décomposition de l'hydrure par la chaleur.

Pour obtenir l'hydrure de sodium pur, il faut condenser sa vapeur au moment de sa formation. A cet effet, nous plaçons des fils de sodium bien brillants dans une nacelle de fer et nous disposons cette dernière dans un tube traversé par un courant de gaz hydrogène pur. Toutes ces manipulations doivent se faire dans l'acide carbonique parfaitement sec. L'hydrogène employé est préparé par l'action de l'acide sulfurique étendu, exempt d'arsenic, sur du zinc laminé. Le gaz sec traverse un tube de porcelaine rempli de tournure de cuivre portée au rouge; il est desséché ensuite par son passage sur de la potasse fondue et dans deux éprouvettes remplies de fils de sodium bien brillants. Les différentes parties de l'appareil sont réunies par des tubes de plomb, et les joints sont faits au moyen de gomme laque. Enfin on maintient l'hydrogène sous une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique.

Nous chauffons ensuite le tube de verre horizontal qui renferme le sodium, sur une grille à gaz à $+370^{\circ}$ en ayant soin, comme nous l'avons fait dans la préparation de l'hydrure de potassium, de maintenir à une température un peu plus faible, la partie supérieure du tube.

Dans ces conditions, l'hydrure se condense au-dessus du sodium. Lorsque l'expérience est terminée, on laisse refroidir l'appareil, la nacelle est retirée du tube de verre, et ce dernier est scellé ensuite à chacune de ses extrémités. Chaque tube ainsi préparé

servira à l'étude d'une propriété physique ou chimique, car il est très difficile de diviser ou de recueillir l'hydrure de sodium.

Propriétés. — L'hydrure de sodium se présente en cristaux transparents, altérables par la plus petite trace d'eau. Tantôt ces cristaux ont la forme de filaments enchevêtrés, tantôt ils se présentent en prismes brillants à arêtes très vives. Dès que cet hydrure est au contact de l'air, chaque cristal attire l'humidité, dégage de l'hydrogène, et parfois s'enflamme sous l'influence de la chaleur produite dans cette réaction. Aussitôt que cette décomposition avec incandescence commence, tout l'hydrogène est brusquement dégagé, les cristaux laissent perler de petites gouttelettes de sodium qui brûlent encore à l'air après le dédoublement rapide de l'hydrure.

Placé dans un tube de verre et chauffé dans le vide, cet hydrure se décompose en hydrogène et en sodium. Cette réaction se produit à une température assez basse pour que le tube de verre ne soit pas attaqué.

L'hydrure de sodium est insoluble dans l'essence de térébenthine, dans le tétrachlorure de carbone, dans le sulfure de carbone et dans le benzène. Il se dissout, comme nous l'avons fait remarquer précédemment, dans le sodium en fusion et dans l'amalgame de sodium. Sa densité, déterminée au moyen d'un mélange de sulfure de carbone et d'essence de térébenthine, de façon que l'hydrure reste en suspension dans le mélange, a été trouvée voisine de 0,92.

Dans un courant de gaz fluor, l'hydrure de sodium devient immédiatement incandescent avec un grand dégagement de chaleur et de lumière. Il se forme de l'acide fluorhydrique et du fluorure de sodium. La décomposition est tout aussi violente en présence du chlore sec. Aussitôt que l'hydrure tombe dans ce gaz, il se produit une lumière éblouissante et le dégagement de chaleur est tel que tout le chlorure de sodium formé est volatilisé. Au contraire à -35° , il n'attaque pas le chlore liquide. L'hydrure de sodium ne réagit ni sur le brome à froid, ni sur le brome en ébullition. Chauffé dans la vapeur de brome il se décompose avec incandescence. L'iode chauffé vers 100° , en présence de l'hydrure de sodium fournit aussi une incandescence très forte et l'iodure produit est fondu.

L'hydrure de sodium prend feu au contact de l'oxygène sec à la température de $+230^{\circ}$. Il est absolument stable dans l'oxygène liquide. Légèrement chauffé en présence de l'air, il s'enflamme. Avec la vapeur de soufre, la réaction est violente : vive incandescence et volatilisation du sulfure de sodium.

Le fluorure de plomb broyé avec l'hydrure de sodium et légèrement chauffé devient incandescent.

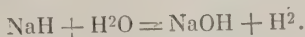
Les oxydants, tels que le chlorate de potassium fondu ou le peroxyde de sodium chauffé, décomposent avec violence l'hydrure de sodium. La réaction est explosive. Cet hydrure s'enflamme au contact de l'eau de chlore ou de l'eau de brome.

Les vapeurs d'hypoazotide à $+15^{\circ}$ réagissent sur l'hydrure avec dégagement de chaleur et de lumière.

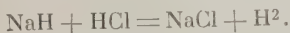
L'acide sulfurique le décompose avec dépôt de soufre et dégagement d'hydrogène sulfuré. Projeté dans l'acide nitrique monohydraté il est oxydé avec incandescence. Il s'enflamme de même au contact d'une solution d'acide chlorhydrique.

Chauffé légèrement dans le gaz acide carbonique, il le décompose en mettant du carbone en liberté.

En présence d'un excès d'eau, une petite quantité d'hydrure se décompose instantanément, sans incandescence en donnant de la soude et de l'hydrogène :



Si nous chauffons entre 200 et 250° dans une cloche courbe, de l'hydrure de sodium, en présence de gaz acide chlorhydrique, ce dernier est remplacé par un égal volume d'hydrogène en même temps qu'il s'est formé du chlorure de sodium :



Analyse. — Nous avons établi la composition de l'hydrure de sodium par un grand nombre d'expériences.

1° Un poids déterminé d'hydrure est placé dans un tube de verre, puis on fait le vide au moyen d'une trompe à mercure.

On chauffe ensuite très doucement l'hydrure, qui se décompose en hydrogène et sodium, sans qu'il y ait attaque du tube de verre. L'hydrogène est recueilli, mesuré, analysé à l'eudiomètre pour vérifier sa pureté et son volume, et ramené enfin à 0° et 760 mm. Le sodium condensé dans le tube de verre est mis en contact avec de l'eau et fournit un volume d'hydrogène égal au précédent, ce qui établit la formule NaH . Par exemple, $0^{\text{sr}},0236$ d'hydrure nous ont donné dans le vide $10^{\text{cc}},6$ d'hydrogène, et le sodium recueilli et décomposé par l'eau nous a fourni $9^{\text{cc}},9$. La quantité théorique d'hydrogène pour NaH serait $10^{\text{cc}},9$ (1).

(1) Dans cette analyse on trouve toujours un chiffre un peu plus faible pour le volume d'hydrogène produit par le sodium au contact de l'eau, parce que la nacelle de fer qui renferme l'hydrure retient une petite quantité de sodium.

2° Un poids déterminé d'hydrure est chauffé dans le vide comme précédemment; l'hydrogène est recueilli, et son poids est déduit de son volume.

Hydrure.	H en volume.	H 0/0 en poids.	Hydrogène 0/0. pour NaH, en poids.
0,0158	6,8	3.8	4.16
0,0274	11,4	3.7	»
0,0350	16,8	4.3	»

3° Un poids quelconque d'hydrure est décomposé par la chaleur, l'hydrogène est recueilli, analysé, son volume ramené à 0° et 760 mm. et la quantité de soude est titrée puis dosée à l'état de sulfate de sodium.

	1.		2.		Théorie pour NaH.
	Pour 100.		Pour 100.		
Sodium	0 ^{gr} ,0404	95.7	0 ^{gr} ,0235	95.7	95.83
Hydrogène en vol...	20 ^{cc} ,2	»	11 ^{cc} ,8	»	»
— en poids.	0 ^{gr} ,0018	4.2	0 ^{gr} ,00105	4.2	4.16

Conclusions. — Le sodium, comme le potassium fournit un hydrure cristallisé, de formule NaH, ayant des propriétés réductrices très énergiques, et soluble dans les métaux alcalins.

Nous ferons remarquer que M. Henri Gautier a publié un intéressant travail sur l'hydrure de strontium qu'il a obtenu pur et cristallisé. L'existence de ces combinaisons nouvelles démontre donc que les métaux alcalins, aussi bien que les métaux alcalino-terreux, peuvent par union directe, se combiner à l'hydrogène, pour donner des hydrures parfaitement cristallisés, décomposables par l'eau et plus ou moins dissociables par une élévation de température.

Ils forment une nouvelle série de composés curieux, possédant des propriétés importantes.

N° 205. — Sur une nouvelle synthèse de l'acide formique; par M. Henri MOISSAN.

Nous avons indiqué précédemment (1) que les hydrures de potassium et de sodium légèrement chauffés réagissent sur le gaz acide carbonique avec mise en liberté de carbone. La réaction produite avec l'hydrure de potassium, lorsque ce dernier est sous

(1) H. MOISSAN, Préparation et propriétés des hydrures de potassium et de sodium (ce *Bulletin*, pages 1140 et 1144).

forme d'une masse légère de cristaux enchevêtrés, dégage même une quantité de chaleur suffisante pour porter l'hydrure à l'incandescence.

Il nous est arrivé aussi, en transvasant de l'hydrure de sodium, d'avoir fait tomber à la température ordinaire un jet d'acide carbonique sur cet hydrure et de l'avoir vu s'enflammer de suite. Cette combustion spontanée d'un hydrure alcalin dans l'acide carbonique méritait d'être étudiée de plus près.

Action de l'acide carbonique sur l'hydrure de potassium. — Nous commençons par préparer l'hydrure de potassium en prenant les précautions nécessaires pour obtenir un produit blanc et bien cristallisé (1). Lorsque le tube de verre renferme environ 1 décigr. d'hydrure cristallisé sur une longueur de 10 à 12 cm., nous le laissons refroidir dans le courant d'hydrogène pur. Lorsqu'il est tout à fait froid, nous enlevons les nacelles qui renferment l'excès de métal alcalin; nous arrêtons le courant d'hydrogène et nous faisons traverser le même tube par un courant rapide d'acide carbonique pur et sec. L'hydrure change aussitôt de couleur en même temps que sa température s'élève.

Dans les parties le plus épaisses, la surface de l'hydrure devient presque noire, tandis que le restant de ce composé prend une teinte marron plus ou moins foncée.

Il faut même avoir soin si la température de la réaction s'élève trop, de refroidir en augmentant la vitesse du courant d'acide carbonique, ou bien en entourant le tube d'un linge mouillé. Lorsque cette première absorption est complète, on termine la réaction en chauffant légèrement, avec une lampe à alcool, les portions d'hydrure qui ont échappé à la combinaison.

Si cette décomposition est faite en présence de l'air, aussitôt qu'elle est commencée en un point, l'oxygène intervient, brûle le produit formé et, par la chaleur dégagée, détruit immédiatement l'excès d'hydrure avec mise en liberté d'hydrogène et de potassium qui s'enflamment.

Cette action de l'acide carbonique sur l'hydrure de potassium ne se produit pas à -80° . Elle ne commence que vers 15° , et si l'on chauffe brusquement à 450° elle fournit des produits de polymérisation indiquant que le premier composé formé ne peut pas subsister à cette température.

Nous ajouterons que nous avons varié la forme de cette expérience, et qu'en chauffant à 225° , en tubes scellés, de l'hydrure

(1) *Bull. Soc. chim., ibid.*

de potassium et du gaz acide carbonique, l'absorption de ce dernier est totale après 5 heures de chauffe. Lorsque le tube est vide d'acide carbonique, une petite quantité d'hydrure se dissocie.

Si l'on recueille maintenant le composé obtenu par l'action d'un excès d'acide carbonique sur l'hydrure de potassium, on reconnaît que ce corps est soluble dans l'eau et qu'il présente tous les caractères d'un formiate alcalin. En effet la solution étendue, additionnée d'un cinquième de son poids d'acide sulfurique, est distillée de façon à recueillir la moitié du volume du liquide. On ajoute au liquide restant une même quantité d'eau, puis on recommence trois fois cette distillation.

Le liquide distillé, précipite immédiatement les sels d'argent et les réduit même à l'obscurité. Il décompose une solution de chlorure d'or à l'ébullition avec précipitation du métal.

Il réduit une solution de permanganate de potassium à froid.

Enfin cette solution, additionnée de carbonate de plomb, portée à l'ébullition puis filtrée à chaud, fournit, par refroidissement une abondante cristallisation d'aiguilles brillantes.

Une petite quantité de ces cristaux chauffés dans un tube de verre avec un excès d'acide sulfurique est décomposée sans noircir, et il se dégage un gaz qui brûle avec une flamme bleue caractéristique. Ce gaz est de l'oxyde de carbone car il ne se combine pas à une solution de potasse, il est absorbé par le sous-chlorure de cuivre en solution chlorhydrique; enfin, brûlé par l'oxygène dans l'eudiomètre; il fournit son volume d'acide carbonique.

Les aiguilles cristallines que nous avons recueillies présentent donc bien les caractères du formiate de plomb. Elles en ont du reste la composition, car leur analyse nous a donné les chiffres suivants (1) :

	1.	2.	Théorie.
Carbone	7.69	7.50	8.10
Hydrogène.....	0.77	0.74	0.7
Plomb.....	69.40	69.70	69.50

Nous pouvons donc conclure que l'acide carbonique réagit à la température ordinaire sur l'hydrure de potassium pour donner du formiate de potassium :



Cette réaction est d'autant plus intéressante que l'on sait que

(1) Le plomb a été dosé à l'état de sulfate de plomb.

l'acide formique chauffé à $+160^{\circ}$ se dédouble en acide carbonique et hydrogène.

Action de l'oxyde de carbone sur l'hydrure de potassium. — Si nous portons à la température de $+150^{\circ}$ un tube scellé rempli d'oxyde de carbone et contenant de l'hydrure de potassium, on voit après 2 heures de chauffe, l'hydrure prendre une légère teinte jaune. Si l'on ouvre alors le tube sur la cuve à mercure, on reconnaît que le volume n'a diminué que de 3 cc. soit $1/8^e$ du volume total.

Si l'on répète la même expérience pendant un temps plus long, la coloration de l'hydrure augmente mais la combinaison est toujours très lente à se produire, car la transformation superficielle des cristaux limite de plus en plus la réaction. Il en est de même à la température de $+210^{\circ}$.

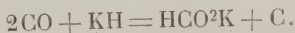
Pour que la réaction se produise plus rapidement, il faut atteindre la température même de formation de l'hydrure de potassium, c'est-à-dire environ $+350^{\circ}$. Nous avons donné à cette expérience la forme suivante.

On fait passer dans la partie horizontale d'une cloche courbe une petite nacelle contenant des fils brillants de potassium.

La cloche est aussitôt remplie d'hydrogène pur et sec, puis portée sur la cuve à mercure où l'on enlève les $2/3$ de l'hydrogène pour les remplacer par de l'oxyde de carbone. Il est facile en 2 heures de faire absorber ainsi 200 à 250 cc. de gaz.

Lorsque l'expérience est terminée, on laisse refroidir la cloche courbe, on enlève le mercure, puis on retire la nacelle et l'on voit qu'au dessus du métal alcalin il s'est formé un mélange de carbone et d'aiguilles cristallines renfermant plus ou moins d'hydrure de potassium. En reprenant par l'eau le résidu, puis en filtrant, on obtient un liquide, qui présente tous les caractères du formiate de potassium. Ce liquide ne renferme pas d'oxalate.

Cette formation de formiate alcalin est toujours accompagnée d'un dépôt de charbon. Elle est représentée par l'égalité suivante :



Ces expériences ont pu être répétées avec l'hydrure de sodium; elles démontrent que les hydrures alcalins peuvent s'unir directement à l'acide carbonique, même à froid, pour produire des formiates.

Elles fournissent donc une méthode nouvelle de synthèse de l'acide formique qui vient s'ajouter à celles que l'on connaissait

déjà et, en particulier, à la fixation remarquable de l'oxyde de carbone par la potasse, indiquée dès 1855 par M. Berthelot (1).

N° 206. — Action de l'hydrure de potassium sur l'iodure d'éthyle et le chlorure de méthyle. Nouvelles préparations de l'éthane et du méthane; par M. Henri MOISSAN.

Nous avons démontré que l'hydrure de potassium s'unissait directement, à la température ordinaire, avec l'acide carbonique pour produire du formiate de potassium (2).

Les hydrures alcalins peuvent aussi être employés comme hydrogénants dans les réactions de la chimie minérale et de la chimie organique. Ils peuvent agir de différentes façons; nous donnerons aujourd'hui comme premier exemple l'action de l'hydrure de potassium sur l'iodure d'éthyle et sur le chlorure de méthyle.

Nous avons préparé dans un tube de verre 1 gr. environ d'hydrure de potassium, en chauffant vers 360° du potassium dans un courant d'hydrogène. Lorsque la réaction est terminée, on laisse refroidir le tube, on enlève les nacelles de fer qui renfermaient le métal alcalin, puis, sans arrêter le courant d'hydrogène, on fait glisser en dessous de l'hydrure alcalin une petite ampoule fermée contenant de l'iodure d'éthyle pur et sec. Le tube est ensuite scellé à l'une de ses extrémités et l'on fait le vide dans le tube au moyen d'une trompe à mercure. On ferme enfin la partie supérieure par un trait de chalumeau.

Il suffit ensuite d'agiter légèrement le tube scellé pour casser la pointe de l'ampoule, et bientôt l'hydrure de potassium s'imbibe d'iodure d'éthyle. Aucune réaction ne se produit à froid. On porte le tube scellé dans un bain d'huile et on le maintient 6 heures à une température de 180 à 200°.

La partie inférieure du tube refroidi est ensuite plongée dans de l'air liquide. Le carbure d'hydrogène gazeux qui s'est produit et l'iodure d'éthyle prennent rapidement l'état solide. On engage la pointe du tube dans un tube épais de caoutchouc mis en communication avec une trompe, on fait le vide, on casse la pointe et on recueille sur le mercure 10 à 15 cc. d'hydrogène qui n'est

(1) BERTHELOT, Transformation de l'oxyde de carbone en acide formique (*C. R.*, 1855, t. 41, p. 355; *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 46, p. 477).

(2) Sur une nouvelle synthèse de l'acide formique (ce *Bulletin*, précédent mémoire).

pas liquéfiable à la température d'ébullition de l'air liquide (1) et qui provient d'un commencement de dissociation de l'hydrure. Lorsque le vide est fait dans le tube scellé, on le laisse revenir lentement à une température -80° et l'on recueille à la trompe le gaz qui se dégage. Dans nos expériences, nous obtenions de 150 à 200 cc. de gaz par tube scellé. En résumé, nous avons appliqué à une réaction de chimie organique la méthode de fractionnement (2) que nous avons décrite en novembre 1901.

Le gaz est transporté sur la cuve à mercure et il est traité par plusieurs centimètres cubes d'alcool bouilli pour entraîner la petite quantité de vapeurs d'iodure d'éthyle émise à la température de -80° . Le gaz décanté est purifié des vapeurs d'alcool par de l'eau bouillie, enfin séché pendant 24 heures au contact de fragments de chlorure de calcium fondu.

Après la réaction, l'iodure d'éthyle restant, si l'on a employé ce composé en excès, est complètement incolore; il n'y a pas eu d'iode mis en liberté. Il n'y a pas non plus de mise en liberté de carbone ou de produits de pyrogénéation, car l'hydrure en excès et l'iodure de potassium formé restent blancs.

Le gaz que l'on obtient ainsi est de l'éthane pur. La réaction peut être représentée par l'égalité suivante :



Pour démontrer que nous obtenions bien de l'éthane dans cette expérience, nous avons fait les réactions suivantes : ce gaz, qui possède une odeur éthérée, brûle dans un tube de petit diamètre avec une flamme bleue et dans une éprouvette plus large avec une flamme blanche peu éclairante. Il est insoluble dans l'eau, il n'est pas absorbé par le brome ou par l'acide sulfurique fumant.

Sa densité déterminée au moyen de l'appareil de MM. H. Moissan et H. Gautier a été trouvée égale à 1,041. La densité théorique serait 1,038, et la densité de l'éthane déterminée par Kolb était de 1,075.

Enfin, brûlé dans l'eudiomètre, il nous a donné exactement la composition de l'éthane. Nous indiquerons les analyses suivantes :

	1.	2.	3.	4.	5.
	cc	cc	cc	cc	cc
Gaz primitif.....	2,2	1,35	2,3	1,95	1,65
Oxygène combiné.....	8,1	4,65	8,25	6,90	6,00
CO ² formé.....	4,4	2,60	4,60	3,85	3,30
Contraction.....	5,7	3,7	5,95	5,00	4,35

(1) Ce procédé permet de séparer avec facilité l'hydrogène qui peut se produire dans les réactions de chimie organique..

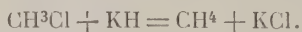
(2) Sur une nouvelle méthode de manipulation des gaz liquéfiés en tubes scellés (*C. R.*, 1901, t. 433, p. 768).

Théoriquement, l'éthane brûlé par un excès d'oxygène doit donner le double de son volume d'acide carbonique et produire une contraction de 55,55 0/0, ce qui s'est trouvé réalisé dans toutes nos analyses.

Cette nouvelle méthode de préparation fournit donc du gaz éthane très pur; elle nous permettra de déterminer les points de liquéfaction et de solidification de ce composé.

Action de l'hydruure de potassium sur le chlorure de méthyle.

— En prenant les mêmes précautions, nous avons pu faire réagir l'hydruure de potassium sur le chlorure de méthyle et préparer du gaz méthane :



La réaction est identique à la précédente; seulement il faut chauffer un peu plus longtemps et diminuer le poids d'hydruure de potassium mis en réaction, parce que le méthane se comprime plus difficilement que l'éthane. Le tube scellé, après avoir été chauffé 8 heures à 180°, était refroidi dans l'air liquide, et le fractionnement était poursuivi comme précédemment. En faisant le vide dans le tube, on enlevait une petite quantité d'hydrogène, puis on recueillait le méthane, qui était ensuite débarrassé des vapeurs de chlorure de méthyle par l'alcool bouilli, puis des vapeurs d'alcool par l'eau bouillie.

Le gaz séché sur du chlorure de calcium fondu n'était pas absorbé par le brome, par l'acide sulfurique fumant, ni décomposé par une solution concentrée de permanganate. Additionné du double de son volume de chlore et mis au contact d'une flamme, il produisait de l'acide chlorhydrique et un dépôt de noir de fumée. Enfin il donnait par combustion avec l'oxygène, dans l'eudiomètre, son volume d'acide carbonique et une contraction très voisine de deux tiers :

	1.	2.
Gaz primitif.....	2,25	1,8
Oxygène combiné.....	4,70	3,7
CO ² formé.....	2,25	1,75
Contraction.....	4,70	3,75

Les propriétés et l'analyse de ce gaz démontrent qu'il est formé de méthane pur.

En résumé, l'hydruure de potassium réagit sur l'iodure d'éthyle et le chlorure de méthyle en fixant de l'hydrogène sur ces composés et en enlevant l'iode ou le chlore sous forme de composé binaire, iodure ou chlorure alcalin. Cette réaction se fait en tube

scellé entre 180 et 200° avec la plus grande régularité sans dépôt de charbon et sans mise en liberté d'iode ou de chlore.

N° 207. — Action de l'acide chlorhydrique sur les sulfates des sesquioxides d'aluminium, de chrome et de fer; par M. A. RECOURA.

On sait que les sels des sesquioxides d'aluminium, de chrome et de fer, lorsqu'ils sont dissous dans l'eau, éprouvent, surtout à chaud, une décomposition partielle, qui a pour effet de mettre en liberté une partie de l'acide du sel. D'autre part, il est probable, d'après ce que l'on sait sur ces composés, que les trois hydroxyles des bases $\text{Al}(\text{OH})^3$, $\text{Cr}(\text{OH})^3$ et $\text{Fe}(\text{OH})^3$ ne sont pas identiques et que certains d'entre eux peuvent même, dans des circonstances déterminées, changer de fonction, comme M. Wyrouboff l'a très bien mis en lumière dans son mémoire sur la constitution des composés du chrome (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 28, p. 666).

Dans ces conditions il était intéressant de rechercher comment se comporteraient les solutions de ces sels, quand on ferait agir sur elles un acide différent de celui du sel et d'une énergie moindre. Ainsi, par exemple, le sulfate de sesquioxide de chrome dissous, abandonnant sous l'action de la chaleur, ainsi que je l'ai montré, une partie de son acide sulfurique, qui devient libre, il était probable que, si ce dédoublement s'opérait en présence d'un autre acide, plus faible que l'acide sulfurique, comme l'acide chlorhydrique, et *employé en grand excès*, le ou les hydroxyles de la base, devenus libres par la séparation de l'acide sulfurique, pourraient fixer une ou plusieurs molécules d'acide chlorhydrique, et donner ainsi naissance à un sel polyacide dans lequel les hydroxyles de la base seraient saturés, les uns par de l'acide sulfurique, les autres par de l'acide chlorhydrique.

L'expérience a vérifié ces prévisions. Je vais faire connaître aujourd'hui les premiers résultats que j'ai obtenus, en faisant agir, en dissolution et à chaud, l'acide chlorhydrique sur les sulfates d'aluminium, de chrome et de fer.

Avec les sulfates d'aluminium et de chrome, j'ai obtenu, suivant mes prévisions, un sel polyacide :



tandis qu'avec le sulfate de fer, j'ai transformé ce sulfate $\text{Fe}^2, 3\text{SO}_4$ en un sulfate acide $\text{Fe}^2, 3\text{SO}_4, \text{SO}_4\text{H}_2, 8\text{H}_2\text{O}$.

Je vais d'abord décrire le composé chromique qui présente des propriétés fort intéressantes.

Chlorosulfate de chrome $\text{Cr}.\text{SO}^4.\text{Cl},6\text{H}^2\text{O}$. — On obtient ce composé très facilement de la façon suivante. A 50 cc. d'acide chlorhydrique fumant, porté à l'ébullition, on ajoute 60 gr. de sulfate violet de chrome, qui s'y dissolvent immédiatement en donnant une liqueur verte. On laisse bouillir un quart d'heure, puis on abandonne la liqueur. Au bout de quelques jours, elle se transforme en une bouillie cristalline, qu'on essore aussi complètement que possible et qu'on lave ensuite avec un mélange d'alcool et d'acétone. On obtient ainsi une poudre verte très soluble dans l'eau, à laquelle l'analyse assigne la composition $\text{Cr}.\text{SO}^4.\text{Cl},6\text{H}^2\text{O}$ (1).

On remarquera que l'on retrouve dans ce composé les 6 molécules d'eau qui existent dans les 2 chlorures de chrome, le chlorure vert et le chlorure violet, qui ont tous deux pour composition $\text{CrCl}^3,6\text{H}^2\text{O}$. *Ces six molécules d'eau sont de l'eau de constitution, car, comme je le montrerai plus loin, le départ d'une seule de ces molécules modifie profondément les propriétés du corps.* Il y a lieu de noter que, tandis que le chlorure vert de chrome est soluble dans l'alcool et dans l'acétone, ce composé y est insoluble. J'ajouterai qu'il faut lui attribuer la formule moléculaire CrSO^4Cl , et non pas une formule double ou triple, ainsi que cela résulte des mesures cryoscopiques exposées plus loin.

La propriété la plus intéressante de ce corps est la suivante : *Le chlore qu'il renferme n'est pas précipitable par l'azotate d'argent, tandis que la totalité de l'acide sulfurique est immédiatement précipitable par le chlorure de baryum.* L'expérience doit être faite de la façon suivante : A une solution étendue (1 mol. dans 35 litres environ) qui vient d'être faite et qui est refroidie à 0° et acidulée avec de l'acide azotique, on ajoute la quantité équivalente d'azotate d'argent. La liqueur reste parfaitement limpide pendant plus d'un quart d'heure. Elle louche ensuite et précipite peu à peu. Si l'on opère à la température ordinaire et sans addition d'acide azotique, la liqueur commence à précipiter presque aussitôt. Car, comme tous les composés complexes du chrome que j'ai décrits, et dans lesquels des radicaux acides sont dissimulés, celui-ci est assez rapidement transformé par l'eau. Ainsi, au bout d'un certain temps, la dissolution de ce corps, qui, au début, est verte, vire au violet, et elle n'est plus alors qu'un mélange de chlorure violet et

(1) Trouvé : Cr, 1; SO^4 , 1.003; Cl, 1.001; H^2O , 5.95.

de sulfate violet, comme il est facile de le vérifier par la cryoscopie (1).

Chlorosulfate de chrome $\text{Cr}.\text{SO}^4.\text{Cl}.\text{5H}^2\text{O}$. Le sel précédent, qui renferme 6 molécules d'eau, maintenu à une température de 85° , perd peu à peu de l'eau, et l'on constate que, quand il a perdu une molécule, sa dissolution *très étendue* (1 mol. dans 500 lit.) qui, auparavant, précipitait par le chlorure de baryum, ne précipite plus, toutes choses égales d'ailleurs. Elle ne précipite pas non plus par l'azotate d'argent. *Le départ de 1 molécule d'eau a donc eu pour effet de faire entrer l'acide sulfurique dans le radical complexe qui renfermait déjà le chlore et le chrome*. Si l'on continue à chauffer, toujours à 85° , le composé continue à perdre de l'eau, devient plus difficilement soluble; mais il perd en même temps un peu d'acide chlorhydrique.

Il était intéressant de déterminer l'abaissement du point de congélation des solutions aqueuses de ce composé. On sait, en effet, que, tandis que l'abaissement moléculaire dans l'eau des composés non électrolytes est 18,5, les électrolytes ont *toujours* un abaissement moléculaire beaucoup plus élevé, ce que l'on explique généralement par la dissociation partielle en leurs ions, qu'ils éprouvent de la part de l'eau, ce qui a pour effet d'augmenter le nombre des particules cryoscopiquement actives. Or, le composé actuel ne se prêtant pas aux doubles décompositions, il était à présumer qu'il n'est pas dissocié par l'eau et qu'il se comporterait comme les non électrolytes. C'est ce que l'expérience a pleinement vérifié. *J'ai trouvé pour l'abaissement moléculaire du composé* $\text{Cr}.\text{SO}^4.\text{Cl}.\text{5H}^2\text{O}$ *le nombre 18,8, c'est-à-dire l'abaissement des non électrolytes*, alors que, dans les mêmes conditions de dilution (1 mol. dans 10 lit.) le composé à 6 molécules d'eau, qui est dissociable, donne 23,7 et le chlorure vert de chrome $\text{CrCl}^3.6\text{H}^2\text{O}$ donne 40.

Il y a lieu de signaler que le composé à 5 molécules d'eau se transforme très rapidement quand il est dissous, en le composé à 6 molécules dont l'acide sulfurique est précipitable. Ainsi, au bout de 20 minutes de dissolution, l'abaissement moléculaire s'est déjà

(1) Une dissolution récente renfermant $3^{\text{r}},564$ de chlorosulfate de chrome dans 100 gr. d'eau se congèle à $-0^\circ,29$.

La même dissolution conservée 6 jours et devenue violette se congèle à $-0^\circ,42$. Or, les quantités correspondantes de sulfate violet et de chlorure violet produisent, à la même dilution, des abaissements qui sont respectivement $0^\circ,16$ et $0^\circ,26$ et dont la somme est précisément $0^\circ,42$. On voit donc bien que la dissolution de chlorosulfate de chrome devenue violette n'est plus qu'un mélange de sulfate et de chlorure.

relevé de 18,8 à 21,1 et la liqueur précipite partiellement par le chlorure de baryum. Mais si l'on a poussé la deshydratation plus loin que $5\text{H}_2\text{O}$, par exemple si le produit a perdu 2 molécules d'eau, sa solution est alors beaucoup plus stable; l'acide sulfurique y est dissimulé pendant beaucoup plus longtemps.

Je reviendrai plus tard sur la constitution de ces composés, qui aidera à fixer celle des autres composés complexes du chrome, qui préoccupe actuellement nombre de chimistes.

Chlorosulfate d'aluminium $\text{Al}.\text{SO}^4.\text{Cl}, 6\text{H}_2\text{O}$. — Ce composé se prépare dans les mêmes conditions que le composé chromique. A 50 cc. d'acide chlorhydrique fumant, porté à l'ébullition, on ajoute 40 gr. de sulfate d'aluminium qui s'y dissolvent immédiatement. On laisse bouillir un quart d'heure. Par refroidissement, la liqueur abandonne un abondant dépôt cristallin qu'on essore et qu'on fait recristalliser une deuxième fois dans les mêmes conditions en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique bouillant. Les cristaux, essorés soigneusement, sont lavés avec de l'acétone.

On obtient ainsi un sel très soluble dans l'eau, et à peu près insoluble dans l'alcool, dont la composition est $\text{Al}.\text{SO}^4.\text{Cl}, 6\text{H}_2\text{O}$ (1).

On remarquera que l'on trouve dans ce composé les 6 molécules d'eau qui existent dans le chlorure d'aluminium $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ de même que l'on trouve dans le composé correspondant du chrome les 6 molécules d'eau du chlorure chromique.

On peut se demander si le composé ainsi obtenu est bien un sel polyacide AlSO^4Cl ou bien si c'est un sel double $\text{Al}^2\text{SO}^4.\text{AlCl}^3$ provenant de l'union d'une molécule de sulfate d'aluminium avec une molécule de chlorure. Dans le cas du composé chromique, les propriétés du corps ainsi que les mesures cryoscopiques ne laissent aucun doute à cet égard, comme on l'a vu. Elles montrent que la dissolution aqueuse de ce corps renferme bien *au début* le composé CrSO^4Cl , mais que ce composé instable est détruit peu à peu par l'eau et que, au bout de quelques jours, elle ne renferme plus qu'un simple mélange $\text{Cr}^2\text{SO}^4 + \text{CrCl}^3$.

Dans le cas du composé aluminique, les mesures cryoscopiques montrent que la dissolution dans l'eau n'est, *même dès les premières minutes, qu'un simple mélange de sulfate d'aluminium et de chlorure*. En effet, l'abaissement du point de congélation de la dissolution aqueuse de ce composé est la somme des abaissements du sulfate et du chlorure qu'il renferme (2). Ainsi donc, tandis que

(1) Trouvé : Al, 4; SO^4 , 0.999; Cl, 1.002; H_2O , 5.9.

(2) En effet une dissolution renfermant 4 gr. du composé dans 100 gr. d'eau se congèle à $-0^\circ,50$. Or, les quantités de sulfate et de chlorure qu'ils ren-

le chlorosulfate de chrome n'est détruit que lentement par l'eau, celui d'aluminium est détruit au moment de la dissolution. Par conséquent, l'étude de la dissolution ne permet pas de résoudre la question de la constitution du composé solide.

Mais étant donné qu'il se produit exactement dans les mêmes conditions que le composé chromique, qu'il a exactement la même composition que lui, on peut considérer comme vraisemblable qu'il a la même constitution, c'est-à-dire que c'est un sel polyacide.

Cette manière de voir est d'ailleurs confirmée par le fait suivant : Si le composé était un sel double, on l'obtiendrait vraisemblablement en faisant cristalliser un mélange de sulfate et de chlorure dissous dans l'eau. Or, dans la cristallisation d'un tel mélange, il ne se forme pas trace de chlorosulfate d'aluminium : les cristaux que l'on obtient sont un mélange en proportions variables de sulfate et de chlorure, mélange qui, traité par l'alcool, lui abandonne la *totalité* du chlorure qu'il renferme, tandis que le chlorosulfate est indécomposable par l'alcool dans les mêmes conditions.

Pour toutes ces raisons, on peut donc admettre que le chlorosulfate d'aluminium $\text{Al}_2\text{SO}_4\cdot\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a la même constitution que le chlorosulfate de chrome $\text{Cr}_2\text{SO}_4\cdot\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Or, j'ai fait voir que ce dernier corps est un composé complexe, que le chlore y est dissimulé et que dans le même composé à 5 mol. d'eau, l'acide sulfurique, lui aussi, est dissimulé. Il est donc probable qu'il en est de même dans le composé aluminique. Mais tandis qu'on peut le constater pour le composé chromique, parce qu'il n'est décomposé que lentement par l'eau, on ne peut pas le faire pour le composé aluminique, puisqu'il est instantanément détruit par l'eau.

Il en est ainsi pour toute la série des composés complexes du chrome que j'ai étudiés. On peut mettre en évidence leurs propriétés, parce que quoique fragiles la dissolution ne les détruit pas immédiatement. Il n'est pas improbable que des composés analogues existent pour l'aluminium ; mais il est vraisemblable que ces composés, comme le chlorosulfate d'aluminium, sont très rapidement détruits par la dissolution.

Sulfate ferrique acide $\text{Fe}^{2+} \cdot 3\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{SO}_4\text{H}^+ \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — On devait s'attendre à ce que le sulfate ferrique donnât naissance à un com-

posé qui, à la même dilution, produirait des abaisséments qui sont respectivement 0°,22 et 0°,30 et dont la somme est 0°,52. On voit donc bien que, aux erreurs près d'expérience, la dissolution de chlorosulfate d'aluminium se comporte comme un mélange de sulfate et de chlorure.

posé analogue. Il n'en est rien. Dans les mêmes conditions le sulfate ferrique donne naissance, non pas à un chlorosulfate, mais d'une part à du chlorure ferrique et d'autre part à un sulfate acide $\text{Fe}^2.3\text{SO}^4.\text{SO}^4\text{H}^2.8\text{H}^2\text{O}$; je poursuis en ce moment son étude, et j'en ferai bientôt connaître les résultats.

Je poursuis également l'étude de l'action des différents acides sur les sels d'aluminium, de chrome et de fer.

N° 208. — Isomérisations mutuelles des éthers acylacétylacétiques; par MM. L. BOUVEAULT et A. BONGERT.

Nous avons vu que l'acide sulfurique concentré et froid transforme le C-butyrylacétylacétate de méthyle en acide butyrique et isodéhydracétate acide de méthyle, qui sont les propres produits de destruction par ce réactif de l'O-butyrylacétylacétate de méthyle. Il semble donc tout à fait vraisemblable que la décomposition a été précédée de l'isomérisation du dérivé C-acylé en produit O-acylé. Cette opinion est singulièrement appuyée par l'expérience de MM. Claisen et Haase (*D. ch. G.*, t. **33**, p. 1242) qui obtiennent exclusivement l'O-acétylacétylacétate d'éthyle en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'éther acétylacétique en présence de pyridine. Il se fait en même temps du chlorhydrate de pyridine qui est assez fortement ionisé et l'acide chlorhydrique libre produit le même effet que nous avons constaté pour l'acide sulfurique et qui doit être d'autant plus aisé qu'il se produit sur l'éther naissant.

D'un autre côté MM. Claisen et Haase (*D. ch. G.*, t. **33**, p. 3778) ont réussi à transformer partiellement l'O-acétylacétylacétate d'éthyle en son isomère le diacétylacétate d'éthyle par chauffage avec divers agents alcalins faibles. Nous nous sommes proposé de rechercher si leur procédé de préparation des dérivés O-acylés et leur mode d'isomérisation pouvaient être étendus aux corps que nous avons étudiés.

Nous avons donc préparé ainsi l'O-butyrylacétylacétate de méthyle, décrit déjà dans un mémoire antérieur. Pour cela, on mélange 30 gr. (1/4 de mol.) d'acétylacétate de méthyle avec 39 gr. (1/2 mol.) de pyridine, et on y ajoute 40 gr. (3/8 mol.) de chlorure de butyryle, en évitant que le mélange ne s'échauffe; il se forme alors, presque immédiatement, des cristaux de chlorhydrate de pyridine. Après 2 à 3 jours de repos, à l'abri de l'humidité, le produit est additionné d'éther, puis d'eau qui dissout le chlorhydrate. On agite ensuite la solution successivement à l'acide

sulfurique à 30 0/0, pour enlever les dernières traces de base, à l'eau, puis à la soude qui dissout l'éther acétylacétique n'ayant pas réagi, ainsi que l'acide butyrique. Lorsque la solution éthérée ne donne plus de coloration au perchlorure de fer, il suffit de chasser l'éther au bain-marie, puis de distiller dans le vide le liquide restant pour obtenir l'O-butyrylacétylacétate de méthyle pur avec un rendement de 70 0/0 de la théorie.

Ce traitement, que nous avons presque entièrement calqué sur celui des auteurs, nous montre donc que cette méthode est susceptible de généralisation. Comme ces derniers, nous n'avons pas observé la présence d'un dérivé cétonique dans la portion soluble dans la soude.

Nous avons essayé alors si la diéthyylaniline ne pouvait pas jouer le même rôle que la pyridine. Nous nous sommes servi dans ce but, du chlorure d'isovaléryle et de l'acétylacétate de méthyle. Le liquide s'échauffe lentement; on laisse la réaction se faire sans refroidir le mélange. On achève ensuite la condensation au bain-marie durant 1 heure 1/2 environ. Le mélange prend alors rapidement un aspect vert brunâtre, par refroidissement, il se dépose une grande quantité de cristaux de chlorhydrate de diéthylianiline; on ajoute de l'éther, puis de l'eau; on enlève la diéthylianiline en excès, par l'acide sulfurique à 30 0/0, on lave de nouveau à l'eau, puis à la soude pour enlever l'acide et l'éther acétylacétique non entré en réaction. On chasse ensuite l'éther au bain-marie et on distille ensuite le produit restant dans le vide. Il passe à 125° sous 23 mm. l'O-isovalérylacétylacétate de méthyle que nous avons déjà décrit dans un mémoire précédent et qui s'obtient dans ces conditions avec un rendement de 55 0/0; quant à la solution sodique, elle ne renferme pas trace d'éther cétonique.

Ce résultat plus faible en éther énolique tient à ce que la diéthylianiline est une base plus faible que celle employée par M. Claisen, mais il confirme entièrement l'idée de ce savant, à savoir que la formation des éthers énoliques par l'action des chlorures d'acides sur les éthers cétoniques est générale, quelles que soient les amines tertiaires employées comme agent condensant.

Isomérisation de la forme énolique. — Pour transformer l'O-butryrylacétylacétate de méthyle en dérivé C-acylé nous avons suivi le procédé indiqué par les deux savants allemands.

1° *Procédé au sodium.* — On dissout 10 gr. d'O-butryrylacétylacétate de méthyle dans 5 fois leur poids d'éther anhydre, puis on y ajoute 1 gr. d'acétylacétate de méthyle et 1^{gr},4 de sodium en

fil. Ce mélange est ensuite chauffé au bain-marie jusqu'à disparition complète du sodium. On obtient alors une bouillie jaunâtre due au sel de C-butyrylacétylacétate de méthyle formé. Après refroidissement, on verse dans l'eau, on agite à l'éther pour enlever le produit non entré en réaction, on acidifie la solution aqueuse à l'acide acétique et on extrait à l'éther l'huile formée. Après départ de ce dernier, il suffit d'agiter l'huile restante avec de l'acétate de cuivre neutre, pour obtenir le sel de cuivre bleu du C-butyrylacétylacétate de méthyle. Le rendement en éther cétonique est d'environ 25 0/0 de l'énol employé. Ceci tient à ce que celui-ci n'est pas entièrement transformé, probablement par ce qu'il s'établit une sorte d'équilibre. Nous avons remarqué dans le cours de cette préparation que la transformation du sodium se faisait déjà à froid et qu'en outre l'éther acétylacétique n'était nullement nécessaire.

2° *Procédé au carbonate de potasse.* — On dissout 10 gr. d'O-butyrylacétylacétate de méthyle dans 3 fois son poids d'acétate de méthyle préalablement desséché et distillé sur le chlorure de calcium, on y ajoute 12 gr. de carbonate de potasse fondu finement pulvérisé et 1 gr. d'acétylacétate de méthyle pour amorcer la réaction, puis on chauffe au bain-marie. Presque aussitôt, le carbonate de potasse se transforme en une masse cristalline jaune clair. Après 4 heures de chauffe, on laisse refroidir et on agite à l'eau. On décante la couche éthérée en acidifiant la solution saline par de l'acide acétique et on précipite le C-butyrylacétylacétate de méthyle à l'état de sel de cuivre. Le rendement est d'environ 35 0/0 de l'énol employé. Les résultats, quoique un peu plus faibles que ceux de MM. Claisen et Haase, confirment cependant nettement les travaux de ces auteurs.

Dans le cours de notre étude, nous avons déjà eu l'occasion de constater cette action intéressante des alcalis à l'état de dérivé sodé dans la plupart des préparations des éthers dicétoniques et, en particulier, dans la préparation du méthylbutyrylacétylacétate de méthyle et de l'isovalérylacétylacétate d'éthyle. Nous avons vu à ce sujet que, suivant qu'on opère en solution alcaline ou en solution acide, on obtient plus ou moins de composé cétonique. Mais afin de nous rendre exactement compte de l'influence du dérivé sodé et des conditions réelles dans lesquelles il faut se placer pour obtenir le maximum de rendement en dérivé cétonique dans les préparations des éthers dicétoniques en général, nous devons examiner si la transposition du composé énolique, qui semble se faire tout d'abord, en composé cétonique ne pouvait

pas s'effectuer directement sous l'influence de l'éther acétylacétique sodé seul.

Pour cela, au dérivé sodé obtenu avec 0^{gr},6 de sodium, 6 gr. d'éther acétylacétique et 25 gr. d'éther anhydre, mais ne renfermant plus de sodium libre, on ajoute 16 gr. de O-caproylacétylacétate de méthyle et on fait bouillir le tout au bain-marie. Comme au début le tout se prend rapidement en une masse gélatineuse, on augmente la fluidité du mélange en ajoutant environ 100 cc. d'éther anhydre. Après une journée de chauffe, on verse le tout dans l'eau, on acidifie la solution aqueuse avec de l'acide acétique, on décante l'éther et le produit restant, après le départ de l'éther, est distillé dans le vide pour enlever l'éther acétylacétique. Le liquide distillant à partir de 120° sous 20 mm. est ensuite agité avec une solution saturée de carbonate de sodium, d'où on régénère environ 4 gr. de produit cétonisé. Ce résultat nous montre qu'il y a non seulement intérêt à effectuer la condensation des chlorures d'acides sur les éthers cétoniques en présence d'un excès de ces derniers, mais encore d'augmenter la durée de l'ébullition.

Tout récemment, MM. Wislicenus et H. Kørber (1) ont donné un nouvel exemple de transposition du groupe acylé. Suivant ces auteurs, en chauffant l'O-acétylacétylacétate d'éthyle pendant quelque temps à 200°, on obtient non pas le diacétylacétate d'éthyle lui-même, mais à côté d'un grand nombre d'autres produits, qu'ils n'ont pas cités, l'acétylacétone qui a été caractérisée par son sel de cuivre.

Nous avons repris cette expérience, et nous avons chauffé exactement, dans les mêmes conditions, durant 7 heures, l'O-caproylacétylacétate de méthyle, mais, contrairement à notre attente, nous n'avons pas obtenu de caproylacétone. Nous n'avons pas été plus heureux en traitant l'O-butyrylacétylacétate de méthyle. Vu ces résultats négatifs, nous avons été amenés à refaire l'expérience sur le corps même dont se sont servis les chimistes allemands.

En chauffant, durant 7 heures à 200°, 52 gr. d'O-diacétylacétate d'éthyle, que nous avons préparé selon la méthode de M. Claisen, à l'aide de la pyridine, du chlorure d'acétyle et de l'acétylacétate d'éthyle, nous avons observé, tout d'abord, un dégagement lent d'acide carbonique, ainsi qu'un brunissement assez intense du liquide. En distillant ensuite le produit à la pression ordinaire,

(1) WISLICENUS et KØRBER, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 218.

jusqu'à ce que le liquide eut atteint la température de 180°, puis dans un bon vide, nous avons pu isoler, sans peine, environ 3 gr. d'acétate d'éthyle, 1 gr. d'acide acétique, 4 gr. d'éther acétylacétique, 24 gr. de produit inaltéré et 1 gr. d'acide déhydracétique. Dans cette réaction, il s'est formé également un peu de goudron, et, à l'état de trace, un liquide à odeur piquante que nous n'avons pas pu isoler, probablement un dérivé non saturé.

Quant à l'acétylacétone, nous avons pu, après un fractionnement très minutieux, en obtenir une *goutte* que nous avons pu cependant caractériser par son odeur et la formation de son sel de cuivre. Il nous semble très vraisemblable que la très minime quantité qui a été isomérisée dans cette expérience l'a été grâce à l'alcali du verre qui s'est dissous pendant l'ébullition prolongée. Nous ne croyons donc pas à l'assertion de MM. Wislicenus et Kørber, que la simple action de la chaleur soit suffisante pour provoquer l'isomérisation des dérivés O-acylés.

Nous ne pouvions omettre d'étudier également l'action de la chaleur sur le dérivé cétonique. En chauffant durant 7 heures à 205°, 25 gr. de C-isovalérylacétylacétate d'éthyle régénéré de son sel de cuivre, nous avons observé pendant toute la durée de chauffe, tout d'abord un dégagement lent d'acide carbonique, en même temps, il a distillé environ une goutte d'éther acétique. En soumettant ensuite le produit à une distillation fractionnée dans le vide, nous avons pu recueillir environ 3 gr. d'isovalérylacétone que nous avons caractérisé par son sel de cuivre, une trace d'acide isovalérianique que nous avons séparé à l'aide du bicarbonate de sodium, puis 15 gr. de produit inaltéré et enfin vers 200° un liquide que nous n'avons pas étudié davantage à cause de sa trop faible quantité.

(Institut chimique de Nancy).

N° 209. — Action de l'acide nitrique fumant sur les acylacétylacétates et les acétylacétates de méthyle et d'éthyle; par MM. BOUVEAULT et A. BONGERT.

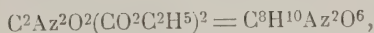
Nous avons ajouté par petites portions à de l'acide nitrique fumant rouge du C.-butyrylacétylacétate d'éthyle. La réaction se passe comme une nitration ordinaire; on verse ensuite le mélange obtenu dans l'eau, on agite cette eau à l'éther et on lave cet éther successivement à l'eau, au carbonate de sodium en excès et de nouveau à l'eau; on chasse ensuite l'éther au bain-marie. Il reste un liquide assez mobile qui, contrairement à notre attente distille

dans le vide sans aucune décomposition. On obtient ainsi un liquide un peu épais, bouillant très nettement à 170-171° sous 23 mm. Sa couleur est un peu ambrée, il possède une odeur particulière qui n'est pas très pénétrante et produit au contact de la peau de vives démangeaisons; $D_4^0 = 1,296$. Sa composition répond à la formule $C^4H^5AzO^3$. Trouvé : C, 41.60; H, 4.18; Az, 12.45 — calculé pour $C^4H^5AzO^3$: C, 41.7; H, 4.3; Az, 12.17.

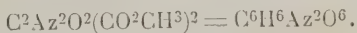
Nous avons pris le poids moléculaire de ce nouveau corps par cryoscopie dans le benzène et nous avons constaté que sa formule devait être doublée $C^8H^{10}Az^2O^6$. Nous avons examiné la solution de carbonate de sodium qui avait été employée au lavage de l'éther et nous avons trouvé qu'elle contenait assez abondamment du butyrate et semblait aussi contenir de l'acétate.

La formation d'un produit $C^8H^{10}Az^2O^6$ à partir de l'acide nitrique fumant et du butyrylacétylacétate d'éthyle $C^{10}H^{16}O^4$ paraissant assez difficile à expliquer par une équation, nous avons répété la même opération, en employant cette fois la *C.-butyrylacétylacétate de méthyle*. En suivant le même procédé opératoire, nous avons obtenu un liquide ressemblant au précédent, mais bouillant à 151° sous 10 mm.; $D_4^0 = 1,429$. Sa composition répond à la formule $C^3H^3AzO^3$, formule que l'observation cryoscopique nous conduit également à doubler. Trouvé : C, 35.99; H, 3.24; Az, 13.72 — calculé pour $C^6H^6Az^2O^6$: C, 35.64; H, 2.97; Az, 13.86.

Comme nous sommes partis d'un éther méthylrique et d'un éther éthylique, ne différant entre eux que par CH^2 et que nous arrivons à deux produits différant entre eux de C^2H^4 , il faut de toute évidence que ces derniers contiennent le groupe éther chacun deux fois. Nous devons donc écrire le premier des produits de nitration

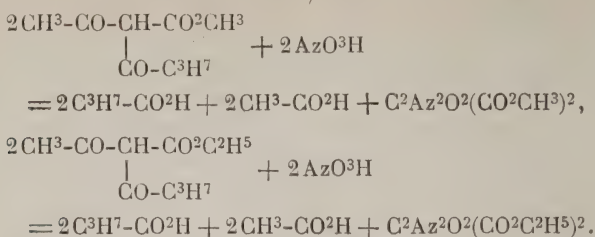


et le second

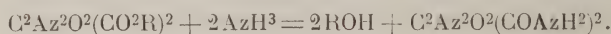


Nous apprenons du même coup que ces deux éthers d'acides bibasiques n'ont pu prendre naissance que par la coopération de deux molécules de la matière première, éther d'un acide monobasique. Chaque molécule de butyrylacétylacétate fournit donc simplement $CAzOCO^2R$; cela nous montre à l'évidence que le groupe butyryle et le groupe acétyle de la matière première n'ont pas pris part à la réaction, ce qui est d'accord avec ce fait que nous avons retrouvé les acides butyrique et acétique dans le carbonate de

sodium. Le mécanisme de ces réactions est maintenant élucidé; il peut être représenté par les deux équations :



L'un ou l'autre de ces éthers, agité à froid avec une solution aqueuse d'ammoniac, fournit une solution jaune et se transforme au bout de quelques instants en une bouillie de cristaux incolores, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans les dissolvants organiques neutres, se déposant dans l'eau bouillante en petits cristaux très nets, fusibles avec décomposition et bouillonnement à 253°. Cette amide répond à la formule CHAzO , formule qu'il faut évidemment quadrupler, étant donné son mode de formation qui ne peut être représenté que par l'équation :



Analyse. — Trouvé : C, 27.97, 27.78 et 27.71; H, 2.51, 2.54 et 2.51; Az, 32.79 — calculé pour $\text{C}^4\text{H}^4\text{Az}^4\text{O}^4$: C, 27.90; H, 2.51; Az, 32.56.

La préparation de cette amide, si facile à purifier, est extrêmement commode pour la caractérisation de ces éthers; on peut en reconnaître ainsi quelques centigrammes.

En remplaçant dans la nitration les dérivés C.-acylé par leurs isomères o.-acylés, nous avons obtenu le même résultat : acide butyrique, acide acétique et éther nitré. Comme dans les dérivés o.-acylé, le groupe acide tient par l'oxygène et qu'il n'existe plus d'atome d'hydrogène qui, dans la nitration, puisse être remplacé par AzO^2 , il devenait très vraisemblable que le dérivé o.-acylé devait avant toute chose régénérer de l'éther acétylacétique. Nous avons donc cherché à préparer les mêmes produits à l'aide des éthers acétylacétiques. L'opération se fait avec de bons rendements suivant l'équation :



Comme c'est là le véritable mode de préparation de ces nou-

veaux éthers, nous donnerons quelques détails sur le mode opératoire que nous avons suivi avec l'acétylacétate d'éthyle.

A 60 gr. d'acide nitrique fumant ordinaire rouge, mais exempt d'acide sulfurique, on ajoute 20 gr. d'éther acétylacétique. L'opération étant assez longue, il est bon de faire dix nitrations simultanément. On ajoute l'éther dans l'acide par portions de 2 gr. environ. Cette addition blanchit aussitôt l'acide, puis au bout de quelques minutes, il se dégage quelques bulles de vapeurs rouges en même temps que la température s'élève; il faut refroidir aussitôt, sans quoi l'opération s'emballe. Quand la température est redescendue entre 20 et 30°, on fait une nouvelle addition de 2 gr. d'éther, qui sera suivie des mêmes phénomènes. Quand on en est au dernier tiers la réaction devient moins vive et on peut aller un peu plus vite. Il faut environ 3 heures pour nitrer 200 gr. d'éther répartis en dix vases différents; l'opérateur est occupé constamment.

L'agitation à l'éther du produit versé dans l'eau présente deux inconvénients : les acides acétique et azotique se dissolvent abondamment dans le dissolvant, ainsi que beaucoup d'eau, et les gouttes de cette solution éthérée, venant à tomber sur les doigts, y provoquent une cuisson insupportable, parfois accompagnée d'ulcérations. Nous nous sommes débarrassés de l'excès d'acide nitrique par un procédé très commode qu'il y aurait sans doute avantage à employer dans un grand nombre de nitrations.

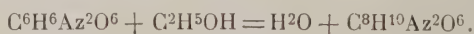
Nous introduisons nos liqueurs acides dans un ballon de Würtz à tubulure latérale ayant 10 à 15 centimètres de col au-dessus de la tubulure; nous le mettons en relations avec un second ballon de Würtz servant de récipient, dont la panse est refroidie à l'aide d'un courant d'eau et dont le tube de sortie est mis en communication avec une trompe tout en verre, par un caoutchouc aussi court que possible. Le premier ballon étant muni d'une rentrée d'air et chauffé au bain-marie, on distille dans le vide. L'eau, l'acide acétique et l'acide nitrique en excès distillent (une notable quantité se perd dans la trompe) et le produit de nitration reste. Après refroidissement, il s'est déposé dans le produit une notable quantité de cristaux qui, après essorage et recristallisation dans l'eau, se sont montrés être de l'acide oxalique. Le liquide filtré est lavé au carbonate de sodium qui en dissout une notable partie, puis à l'eau et distillé. 200 gr. d'éther acétylacétique donnent environ 150 à 160 gr. de produit de nitration.

Examen des produits acides. — Le carbonate de sodium n'a dissous pendant le lavage que de très petites quantités d'acides

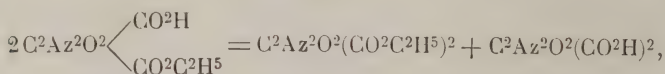
volatils, car la distillation les avait chassés presque entièrement. En revanche, il a dissous une quantité notable d'un acide huileux qui se précipite quand on acidifie la solution avec de l'acide chlorhydrique. On sépare l'huile et on agite la solution aqueuse avec un peu d'éther, qu'on réunit à l'huile. On chasse l'éther au bain-marie, puis on fait le vide dans le récipient, ce qui débarrasse le produit de l'eau dissoute et des acides volatils qui peuvent avoir été entraînés; le résidu cristallise par refroidissement. On essore les cristaux qu'on redissout dans un mélange bouillant d'éther anhydre et d'éther de pétrole, d'où ils se déposent en belles paillettes blanches fondant à $103^{\circ},5$. Cet acide à une composition répondant à la formule $C^6H^6Az^2O^6$. Trouvé : C, 35.21; H, 3.33; Az, 13.61 — calculé pour $C^6H^6Az^2O^6$: C, 35.6; H, 3.00; Az, 13.86.

Il donne des sels cristallisés; en particulier quand on fait passer un courant d'ammoniac sec dans sa solution éhérée, il se dépose de belles paillettes cristallines blanches, constituant son *sel ammoniacal*. Trouvé : C, 32.65; H, 4.15; Az, 19.39 — calculé pour $C^6H^6Az^2O^6.AzH^3$: C, 32.87; H, 4.10; Az, 19.18.

Ce nouvel acide constitue l'éther monoéthylique de l'acide encore inconnu dont le corps $C^8H^{10}Az^2O^6$ est l'éther diéthylique. Si, en effet, on le dissout dans l'alcool absolu et qu'on sature cette solution d'acide chlorhydrique sec, on l'éthérifie et l'on obtient avec un rendement intégral, l'éther $C^8H^{10}Az^2O^6$ si facile à caractériser par la formation de l'amide fondant à 253° .



Cet éther acide prend naissance dans la réaction par suite d'une réaction secondaire. L'acide nitrique chaud saponifie partiellement l'éther $C^8H^{12}Az^2O^6$ et l'alcool naissant est oxydé à l'état d'acide oxalique. Quand on chauffe cet éther-acide dans le vide au-dessus de son point de fusion, il se décompose régulièrement en donnant des gaz, mais sans se colorer, puis le thermomètre monte au point d'ébullition de l'éther $C^8H^{10}Az^2O^6$ qui distille jusqu'à la dernière goutte. On a certainement



et l'acide bibasique se décompose au fur et à mesure de sa formation en produits gazeux qui disparaissent dans la trompe. Cette expérience nous explique un fait qui nous avait d'abord beaucoup surpris. Si l'on distille dans le vide le résidu de la distillation de

l'acide nitrique, sans prendre la précaution de le laver au carbonate de sodium, on obtient un rendement en $C^8H^{10}Az^2O^6$ beaucoup plus élevé; cela tient à ce que l'éther acide qu'enlevait le carbonate de sodium se décompose en donnant environ la moitié de son poids d'éther neutre qui s'ajoute au rendement. Il faut alors avoir soin de mener lentement la distillation dans le vide qui est forcément assez longue, car il se dégage une très grande quantité de gaz.

Les eaux-mères de l'éther acide abandonnées au-dessus de l'acide sulfurique cristallisent encore abondamment; les dernières eaux-mères sont solubles dans l'eau; nous avons voulu les dessécher en les chauffant au bain-marie dans le vide; le ballon a fait explosion. Il nous a semblé vraisemblable qu'elles devaient contenir surtout l'acide $C^2Az^2O^2(CO^2H)^2$ qui se décompose peu à peu quand il est mêlé à une grande quantité de corps inertes, mais violemment quand il est presque pur.

En résumé, l'action de l'acide nitrique fumant sur l'acétylacétate d'éthyle donne, comme produits principaux de l'acide acétique et l'éther $C^8H^{10}Az^2O^6$, comme produits secondaires, l'éther acide, un acide explosif à 100° et de l'acide oxalique.

Nous avons eu occasion de rencontrer le même éther $C^8H^{10}Az^2O^6$ dans un assez grand nombre de réactions diverses dont nous parlerons prochainement, en particulier dans les résidus de la préparation du nitroacétate d'éthyle.

L'un de nous, en collaboration avec M. Wahl (*Bull.*, t. 25, p. 870), a obtenu le nitroacétate d'éthyle par décomposition de son sel ammoniacal par l'acide chlorhydrique étendu. On extrait à l'éther et, après avoir chassé le dissolvant au bain-marie, on distille le résidu dans le vide. Quand on a enlevé le nitroacétate d'éthyle, il reste un assez faible résidu dont nous avons continué la distillation et d'où nous avons pu extraire une petite quantité de $C^8H^{10}Az^2O^6$ que nous avons analysé et caractérisé par son amide fusible à 253° .

Si l'on considère que notre éther ne diffère du nitroacétate d'éthyle que par une molécule d'eau en moins et le doublement de la molécule, si l'on réfléchit d'autre part qu'il se forme là où on s'attendrait à obtenir le nitroacétate d'éthyle, il semble évident que dans cette expérience il a pris naissance aux dépens de ce dernier. Or, nous avons constaté que l'acide nitrique fumant à froid est sans action sur le nitroacétate d'éthyle, si dans l'acide chlorhydrique étendu se produit une réaction, ce ne peut être que grâce à l'état naissant.

Le composé $C^8H^{10}Az^{20}O^6$ a déjà été obtenu en 1882 dans l'action de l'acide nitrique fumant sur l'éther acétylacétique par M. M. Pröpper (*D. ch. G.*, t. **15**, p. 1154 et t. **16**, p. 67; *Lieb. Ann.*, t. **222**, p. 46; *Bull.*, t. **38**, p. 391 et t. **42**, p. 466); mais il est tout à fait impossible de le reconnaître dans la description que ce chimiste en a donnée. Quelques unes des inexactitudes de cette description ont été relevées par trois élèves de M. Hantzsch qui se sont accessoirement occupés du même sujet, MM. C. Cramer (*D. ch. G.*, t. **25**, p. 716; *Bull.* (3), t. **8**, p. 980), M. Jovitchitch (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 1213 et 2675, t. **35**, p. 451; *Bull.* (3), t. **14**, p. 1363), W. Beckh (*D. ch. G.*, t. **30**, p. 152; *Bull.* (3), **18**, p. 697); mais ils ont laissé subsister l'erreur la plus grave, celle qui est relative à l'action de l'ammoniaque.

D'après MM. Cramer et Beckh, on obtient une sorte de sel ammoniacal, fondant à 200-205°, de composition $C^8H^{10}Az^{20}O^6.2AzH^4OH$, tandis que nous avons obtenu une amide $C^4H^4Az^{10}O^4$ fondant à 253°. Cela seul suffirait à établir la non identité des deux substances, tandis qu'en réalité le produit de Pröpper et le nôtre sont, à la pureté près, absolument identiques. Le soi-disant sel ammoniacal n'existe pas, aussi nous étonnons-nous que M. Beckh ait pu y doser l'azote avec une grande exactitude (18.93 au lieu de 18.67), tandis que le produit qui prend réellement naissance exige 32.56 0/0 d'azote.

Quant aux produits synthétiques de MM. Cramer, Jovitchitch et Beckh, leur identité avec le produit de l'action de l'acide nitrique sur l'éther acétylacétique ne sera établie que quand on aura obtenu avec eux quelques unes des réactions positives que nous avons indiquées et en particulier la diamide fondant à 253°.

MM. R. Scholl et A. Schöfer (*D. ch. G.*, t. **34**, p. 870) ont décrit récemment sous le nom de *bisanhydranitroacétate d'éthyle* (nom qui conviendrait parfaitement à notre composé $C^8H^{10}Az^{20}O^6$) un produit extrait par eux des portions supérieures du produit de la réaction du nitrite d'argent sur le bromacétate d'éthyle. Ces auteurs ont montré qu'il ne se fait pas de nitroacétate d'éthyle dans cette réaction et en concluent que c'est par ce qu'il se polymérise et se déshydrate en donnant le produit qu'ils ont découvert. Or, ce composé, qui bout exactement au même point que le nôtre et qui, par réduction, fournit du glycocolle, est absolument différent de celui que nous venons de décrire; nous en donnons la preuve dans le mémoire suivant.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 210. — Etude du produit de nitration de l'éther acétylacétique; par MM. J. BOUVEAULT et A. BONGERT.

MM. Scholl et A. Schöfer (*D. ch. G.*, t. 34, p. 870) ont obtenu dans l'action du nitrite d'argent sur le bromacétate d'éthyle, un produit ayant la même composition que notre produit de nitration de l'éther acétylacétique et bouillant au même point que lui. Ils ont caractérisé ce composé, qu'ils ont nommé *bis-anhydronitroacétate d'éthyle*, par sa diamide qui fond à 121° et par les diamides substituées qu'il fournit avec un certain nombre d'amines grasses.

Le point de fusion de l'amide, très différent de celui indiqué par nous, montrait que les deux corps ne devaient pas être identiques; pour plus de sûreté cependant, nous avons voulu faire réagir quelques-unes des amines employées par MM. Scholl et Schöfer.

La monométhylamine ne nous a pas donné de résultats bien nets; le produit de la réaction n'a fourni que quelques cristaux; au contraire, la diéthylamine, qui a donné aux savants allemands une *tétréthylidiamide* fondant à 167°, nous a donné des résultats absolument différents et fort remarquables.

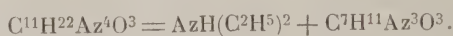
On ajoute à une solution étherée de l'éther $C^8H^{10}Az^2O^6$ un excès de diéthylamine; il se produit une vive réaction, la liqueur se colore en brun rouge et peu à peu il se dépose des cristaux de la même couleur qu'on peut débarrasser de leurs eaux-mères au moyen d'une plaque poreuse. En les faisant recristalliser dans l'éther anhydre bouillant, on obtient de petites lamelles orangées, fusibles à 112°, très solubles dans l'eau et l'alcool, moins dans l'éther; insolubles dans l'éther de pétrole. Le nouveau corps répond à la formule $C^{11}H^{22}Az^4O^3$. Trouvé : C, 51.15; H, 8.60; Az, 22.01 — calculé pour $C^{11}H^{22}Az^4O^3$: C, 51.2; H, 8.5; Az, 21.7.

La solubilité de ce composé dans l'eau, sa faible solubilité dans l'éther, nous ont fait penser que ce produit devait être un sel. Comme il contient 4 atomes d'azote au lieu de 2, il était vraisemblable que deux molécules de diéthylamine étaient entrées dans sa molécule. Nous avons constaté que l'une d'entre elles y était à l'état de sel.

Le produit dissous dans l'eau donne une solution d'un rouge brun qui, additionnée d'acide chlorhydrique étendu, précipite des cristaux rouges. On essore ces cristaux et on agite leurs eaux-mères à l'éther qui se colore fortement, tandis que la solution aqueuse pâlit beaucoup. La solution étherée abandonne des cris-

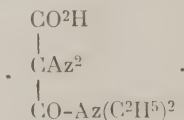
taux identiques aux premiers qu'une seconde cristallisation fournit tout à fait purs sous forme de magnifiques prismes d'un rouge rubis, fondant à 143° et de composition représentée par la formule $C^7H^{11}Az^3O^3$. Trouvé : C, 45.37; H, 5.97; Az, 22.71 — calculé pour $C^7H^{11}Az^3O^3$: C, 45.4; H, 5.9; Az, 22.7.

Ce composé est un acide assez énergique; combiné à la diéthyl-aniline il fournit le sel fusible à 112° . On a en effet :



La cryoscopie dans l'acide acétique a confirmé cette formule.

La molécule de cet acide en contient une de diéthylamine, puisqu'il reste un atome d'azote de plus que dans le produit primitif; toutes les vraisemblances sont que cette diéthylamine s'y trouve à l'état de groupe diéthylamide — $CO-Az(C^2H^5)^2$: il serait donc logique d'écrire la formule du nouvel acide $C^2HAz^2O^2-CO-Az(C^2H^5)^2$, et si c'est un acide carboxylé sa formule serait :



Ne saisissant pas du tout comment un corps de ce genre pourrait se faire à l'aide du produit $C^2Az^2O^2(CO^2C^2H^5)^2$, nous avons recommencé la réaction avec de la diméthylamine.

Nous avons fait passer un courant de diméthylamine sèche dans une dissolution dans l'éther anhydre de $C^2Az^2O^2(CO^2C^2H^5)^2$. La solution se colore d'abord en jaune, puis en orangé, en s'échauffant légèrement; puis elle se trouble, laisse déposer une huile rouge qui augmente peu à peu et cristallise brusquement; à ce moment l'éther se met à bouillir. On obtient avec un bon rendement un sel rouge qui se sépare de l'alcool bouillant en beaux cristaux rouges fondant à 129° et de composition $C^7H^{14}Az^4O^3$. Trouvé : C, 41.6; H, 6.9; Az, 27.49 — calculé pour $C^7H^{14}Az^4O^3$: C, 41.39; H, 7.14; Az, 27.7.

Ce nouveau produit contenant 4 atomes de carbone de moins que celui fourni par la diéthylamine, est donc bien formé, suivant nos prévisions, à l'aide de deux molécules de base.

Les acides étendus dédoublent sa solution en sel de diméthylamine et un acide peu soluble dans l'eau, cristallisant du chloroforme bouillant en magnifiques cristaux rouges, fusibles avec décomposition à 182° . Ils constituent l'homologue bi-inférieur de l'acide précédent et

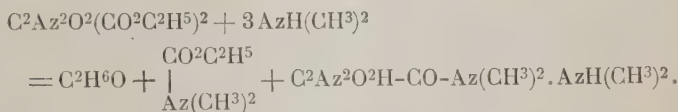
ont donc pour composition $C^3H^7Az^2O^3$ ou $C^2HAz^2O^2-CO-Az(CH^3)^2$ ou $CO^2H-CAz^2-CO-Az(CH^3)^2$, si nous avons affaire à un acide véritable. Trouvé : C, 37.68; H, 4.76; Az, 26.76 — calculé pour $C^3H^7Az^2O^3$: C, 38.2; H, 4.5; Az, 26.7.

La formation de ce nouvel acide et de son sel confirme nos prévisions relativement au nombre de molécules de base entrées en jeu, mais elles ne nous fournissent pas le moyen d'écrire l'équation de la réaction. Nous avons profité de ce que le sel $C^7H^{14}Az^4O^3$ semblait presque insoluble dans l'éther pour chercher à isoler les autres produits de la réaction.

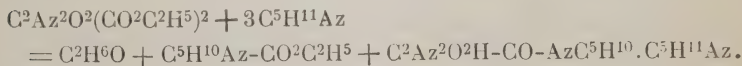
Nous avons chassé l'éther au bain-marie, puis nous avons réduit la pression dans l'appareil, d'abord à 10 cm.; puis, quand il n'est plus rien passé à 10 cm., il est resté dans le ballon une petite quantité de sel rouge.

La première portion distillée à la pression ordinaire bouillait à 80° et était constituée par de l'alcool; la seconde bouillait à 147° et était miscible à l'eau, son odeur était faible; ce produit n'est autre que la diméthyluréthane. Trouvé : C, 51.09; H, 9.65 — calculé pour $C^3H^{11}AzO^2$: C, 51.3; H, 9.4.

Nous voyons donc que l'un des carboxéthyles du corps primitif se retrouve après la réaction à l'état de diméthyluréthane; nous avons maintenant toutes les données pour établir les équations des deux réactions :



Nous avons vérifié que la pipéridine, base disubstituée de la série cyclique se comporte comme les diméthyl- et diéthylamine. La réaction se fait également en solution étherée et se passe intégralement suivant la réaction :



Le sel de pipéridine cristallise parfaitement en lamelles, qu'on peut faire recristalliser dans l'alcool méthylique ou l'acétate d'éthyle bouillants, qui les abandonnent en beaux prismes fondant à 148° , très solubles dans le chloroforme, assez solubles dans l'alcool et le benzène. Trouvé : C, 54.94, 55.21, 55.15, 54.91 et 55.56; H, 7.84, 7.73, 7.66, 7.49 et 8.09; Az, 19.77 et 19.81 — calculé pour $C^{13}H^{22}Az^4O^3$: C, 55.3; H, 7.8; Az, 19.9.

Quand on veut retirer sans en laisser perdre tout l'acide qui a pris naissance dans la réaction, il est inutile d'extraire son sel. On agite avec de l'eau la solution éthérée à plusieurs reprises; le sel se dissout. On lave ensuite la solution éthérée avec de l'acide chlorhydrique qui lui enlève la pipéridine, puis à la potasse étendue qui enlève les dernières traces d'acide; il ne reste dans l'éther que la *pipéridyluréthane* que l'on purifie par distillation dans le vide.

Cet uréthane, déjà connu, bout à 103° sous 20 mm.; nous y avons fait un dosage d'azote. Trouvé: Az, 9.04 — calculé pour $C^8H^{15}AzO^2$: Az, 8.9.

On mélange ensuite toutes les liqueurs aqueuses, on les acidifie à l'acide chlorhydrique et on les agite avec l'éther qui dissout l'acide. L'acide $C^2Az^2O^2H-CO-AzC^3H^{10}$ est en beaux cristaux orangés, fusibles avec décomposition à 162°. Trouvé. C, 48.72; H, 6.00; Az, 21.04 — calculé pour $C^8H^{11}AzO^3$: C, 48.7; H, 5.6; Az, 21.3.

Tous ces acides se décomposent aisément par la chaleur; l'acide chlorhydrique concentré les dissout en donnant une solution incolore dans laquelle ils sont complètement décomposés. Il est facile d'isoler de la solution acide la base qui entre dans leur composition. Les alcalis les dissolvent d'abord, mais un excès les décompose en donnant une solution incolore et mettant en liberté la base primitive.

Nous ne savons pas quelle est la constitution du groupe $C^2Az^2O^2H$, commun à ces trois acides; il semble vraisemblable que c'est $-CAz^2-CO^2H$ ou $\begin{array}{c} CAz \\ | \\ -CH-AzO^2 \end{array}$; quoi qu'il en soit, le

groupement acide ou pseudo-acide n'existait pas dans la molécule primitive; il s'est formé quand, au moment où l'uréthane a pris naissance, un groupe carboxéthyle a été remplacé par un atome d'hydrogène. Il semble probable qu'à ce moment il s'est produit une transposition moléculaire que nous nous proposons d'éclaircir.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 241. — Préparation du tétrachlorophénol; par MM. Et. BARRAL et E. GROSFILLEX.

Le tétrachlorophénol $C^6HCl^4.OH_{1.2.3.4.6}$ a été obtenu pour la première fois par M. Hugounenq, en 1890, en chauffant pendant 24 heures à 145-150°, en tubes scellés, de l'anisol tétrachloré, $C^6HCl^4O.CH^3_{1.2.3.4.6}$ avec de l'acide iodhydrique; le tétrachloro-

phénol obtenu, fusible à 67-68°, était mélangé à une petite quantité d'un isomère formé de belles aiguilles blanches fondant à 152°.

En 1891, MM. Zincke et Walbaum ont préparé du tétrachlorophénol pur, fusible à 67°,5, en chauffant du tétrachlorométhaoxybenzène avec de la chaux.

La même année, MM. Zincke et Schaum, réduisant l'heptachlorocétone $C_6Cl_7.OH$ par le chlorure stanneux ou le sulfite de sodium, ont obtenu du tétrachlorophénol fusible à 65°,5.

L'un de nous (1) ayant obtenu le tétrachlorophénol comme terme intermédiaire dans la surchloruration du phénol, successivement en présence de l'un des trois corps suivants : trichlorure d'antimoine, perchlorure de fer et iode, nous avons étudié la préparation de quantités notables de tétrachlorophénol par chloruration du phénol en présence de ces trois agents.

Contrairement à l'affirmation de plusieurs auteurs, parmi lesquels MM. Zincke et Pechmann, qui affirmaient l'impossibilité de dépasser le trichlorophénol par chloruration directe du phénol sans adjuvant, nous avons réussi à transformer le phénol synthétique en tétrachlorophénol par un courant de chlore, sans addition.

1° *En présence du chlorure d'antimoine.* — Dans une cornue de 4 à 5 litres, on met 1 kilogr. de phénol synthétique, dans lequel on fait passer un courant de chlore pur et sec. Le phénol prend une coloration rose, rouge, puis rouge-brun,

Lorsque l'augmentation de poids de la cornue (tarée au commencement de l'opération) montre que le phénol a été transformé en grande partie en trichlorophénol, on ajoute 4 à 5 0/0, soit 40 à 50 gr. de trichlorure d'antimoine; le liquide devient brun-noir. On continue à faire passer du chlore en élevant peu à peu la température du chlorophénol jusqu'à 70-75°.

Il faut éviter d'ajouter plus de 5 0/0 de $SbCl_3$, et de dépasser la température de 80°, afin de ne pas augmenter la proportion des matières goudronneuses.

On continue à faire passer du chlore jusqu'à ce qu'on ait obtenu une augmentation de poids de 1468 gr. correspondant à la transformation théorique du phénol en tétrachlorophénol.

Le produit froid est pulvérisé, traité par l'eau acidulée avec HCl , puis par l'eau et desséché dans le vide. Les autres opérations sont les mêmes pour les quatre méthodes.

Le produit peut être obtenu à l'état d'aiguilles blanches non colorées, après purification et plusieurs cristallisations.

(1) Et. BARRAL, Recherches sur quelques dérivés surchlorés du benzène et du phénol (*Thèse de la Faculté des sciences de Paris*, 1895).

2° *En présence de l'iode.* — En ajoutant au phénol, déjà transformé en grande partie en trichlorophénol, 2 à 3 0/0 d'iode, et en opérant comme précédemment, on obtient une masse rouge, qui est soumise à la purification, après avoir été traitée par une solution étendue de KI ou d'hyposulfite de sodium.

L'inconvénient de cette méthode, plus facile que la précédente, consiste dans la coloration rose que conservent les cristaux, même après un grand nombre de cristallisations.

3° *En présence du perchlorure de fer anhydre.* — Dans des conditions expérimentales identiques aux précédentes, mais en ajoutant 5 à 6 0/0 de Fe^2Cl_6 , on obtient de très bons résultats; la chloruration est très rapide, la proportion des matières goudronneuses faible.

L'élimination du fer se fait très facilement en traitant par la soude.

4° *Par chloruration directe.* — En faisant passer pendant très longtemps du chlore dans du phénol, nous avons constaté une augmentation de poids légèrement supérieure à la formation du trichlorophénol; en chauffant le liquide à 80° , le chlore est un peu mieux, mais très lentement absorbé. En continuant le courant de chlore pendant une quinzaine de jours, nous sommes arrivés à obtenir une augmentation correspondant à la transformation total du phénol en tétrachlorophénol. Le produit, coulé dans une capsule, ne tarde pas à se solidifier en une masse jaune orangée.

La purification du tétrachlorophénol, obtenu par chloruration directe, est beaucoup plus rapide que pour les méthodes précédentes; les matières goudronneuses sont en moins grande quantité, les matières colorantes sont plus faciles à séparer.

Purification. — La purification du tétrachlorophénol est longue et difficile; nous avons obtenu des résultats médiocres en distillant le produit avec de l'eau, mauvais en distillant dans le vide. L'emploi des différents dissolvants (benzène, alcool, chloroforme, sulfure de carbone, etc.) ne donne aucun résultat, le produit et les impuretés qui l'accompagnent étant beaucoup trop solubles; par évaporation de ces dissolutions, on obtient une masse plus ou moins rouge foncé fondant à $55-60^\circ$.

Le tétrachlorophénol ne se combinant pas à l'acide sulfurique à 66° , ni à l'acide de Nordhausen, se dissout à chaud; la plupart des matières colorantes et goudronneuses se décomposent, ce qui permet d'obtenir du tétrachlorophénol à peu près pur; pour cela on chauffe le tétrachlorophénol impur à $80-90^\circ$ dans de l'acide sulfurique de Nordhausen; après un contact de 2 ou 3 heures, on

laisse refroidir et on verse le tout dans une grande quantité d'eau; le précipité recueilli et desséché, est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole.

La meilleure méthode est la suivante : lorsque le produit, coulé dans des capsules de porcelaine, est complètement solidifié, on le pulvérise et on le met dans un ballon avec une quantité d'éther de pétrole suffisante pour le recouvrir; après un contact de 2 jours, l'éther de pétrole est séparé par filtration et essorage. Ce premier traitement par l'éther de pétrole, qui enlève 10 à 15 pour cent du produit, entraîne des matières huileuses noirâtres ou rougeâtres; celles-ci formant une sorte de laque au fond du verre, lorsque le dissolvant est évaporé.

Après ce premier traitement par l'éther de pétrole, destiné à enlever la plus grande partie des matières huileuses et goudronneuses, le tétrachlorophénol est dissous dans une solution de soude caustique à environ 5 0/0.

Dans cette solution sodique, on ajoute peu à peu, en remuant, du *bioxyde de sodium* (1) (qui donne de bons résultats pour la purification du pentachlorophénol), de façon à en ajouter 10 0/0 du poids du tétrachlorophénol; en douze heures environ, sous l'influence du bioxyde de sodium, la coloration du liquide, de rouge foncé ou brun noir, devient jaune clair. Après filtration, on ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique, de façon à précipiter environ 2 à 5 0/0 du tétrachlorophénol. On filtre de nouveau pour séparer ce premier précipité qui contient encore des matières goudronneuses et d'autres impuretés.

Après précipitation de cette petite proportion de produit, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique pour précipiter tout le tétrachlorophénol; celui-ci étant desséché dans le vide sur SO^4H^2 , on le fait cristalliser dans l'éther de pétrole, qui donne de longues aiguilles blanches fusibles à 67-68°. Si le produit n'est pas parfaitement blanc, on le fait recristalliser dans l'éther de pétrole.

Le rendement en tétrachlorophénol pur varie de 75 à 85 0/0.

Le tétrachlorophénol, obtenu par ces méthodes, après cristallisation dans l'éther de pétrole, nous a donné à l'analyse : 1° avec SbCl_3 , Cl 60.62 avec un point de fusion de 66-67°; 2° avec l'iode Cl 61.29 et 61.34 avec un point de fusion de 67°,5-68°; par chloruration directe, Cl 62.00 avec un point de fusion de 67-68°. La théorie pour $\text{C}^6\text{HCl}^4.\text{OH}$ exige : Cl 61.20.

Le chiffre de chlore que nous avons trouvé est en général un

(1) EL. BARRAL et JAMBON, *Bull. Soc. chim.*, 1900, p.

peu supérieur au chiffre théorique, cela paraît indiquer que le produit contient peut-être une trace de pentachlorophénol.

Propriétés. — Le tétrachlorophénol pur, obtenu par l'une ou l'autre de ces méthodes, se présente sous l'aspect de petites aiguilles blanches fusibles à la température de $67^{\circ},5$; mais pour arriver à obtenir un produit fusible exactement à cette température, il faut lui faire subir plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole. Le tétrachlorophénol obtenu en saponifiant de l'acétate de tétrachlorophénol, purifié par plusieurs cristallisations, fond à $67^{\circ},5$.

Inodore à la température ordinaire, il donne, quand on le chauffe, des fumées blanches très irritantes; il se colore en rouge brun et dégage un peu de HCl.

En le distillant dans le vide sous 40 mm., le liquide se colore peu à peu en rouge brun et commence à bouillir à 190° en se décomposant, la température s'élève progressivement vers 200° et il passe un liquide huileux, jaune, qui se solidifie partiellement par refroidissement; l'atmosphère du ballon contient HCl.

On peut cependant le sublimer partiellement et sans décomposition en le maintenant pendant longtemps vers 150° dans le vide.

Le tétrachlorophénol provoque l'éternuement.

Presque insoluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante, il est très soluble dans le benzène, l'alcool, la ligroïne, le chloroforme, le sulfure de carbone, assez soluble surtout à chaud dans l'éther de pétrole qui est son meilleur dissolvant.

Les solutions alcalines de tétrachlorophénol, abandonnées en présence de l'air, donnent peu à peu un précipité de tétrachlorophénol, déplacé par l'acide carbonique de l'air. Cette propriété, jointe à la très grande solubilité de certains tétrachlorophénates, rend fort difficile la préparation de ces différents sels; néanmoins plusieurs ont été obtenus bien cristallisés.

Les éthers du tétrachlorophénol se préparent assez facilement en maintenant à l'ébullition pendant plusieurs heures, au réfrigérant ascendant, un mélange de chlorure d'acide et de tétrachlorophénol.

(Institut de chimie, Université de Lyon.)

N° 212. — Sur l'acétamido-p.-benzoyl- β -naphtol et le benzoylamido-p.-benzoyl- β -naphtol; par MM. Frédéric REVERDIN et Pierre CRÉPIEUX.

Nous avons préparé les deux composés ci-dessus dans le but de faire étudier leurs propriétés physiologiques; l'analogie chimique

du premier, avec les deux remèdes bien connus, le benzonaphtol d'une part et l'antifébrine de l'autre, nous faisait supposer qu'il pourrait présenter un certain intérêt thérapeutique.

Nous avons dans ce but condensé le chlorure de p.-nitrobenzoyle avec le β -naphtol; cette condensation effectuée avec la collaboration de M. le Dr Saulmann, a été faite en chauffant pendant un quart d'heure environ :

β -Naphtol.....	15 ^{gr}
Lessive de soude à 40 0/00.....	115 ^{cc}
Eau.....	200 ^c
Chlorure de p.-nitrobenzoyle.....	25 ^{gr}

Le produit de la réaction a été refroidi, puis filtré et lavé avec de la lessive de soude étendue jusqu'à ce que celle-ci ne dissolve plus de β -naphtol; on le purifie ensuite complètement en le faisant cristalliser dans l'acide acétique.

Le *p.-nitrobenzoyle- ξ -naphtol* $C^{16}H^{14}AzO^2.COOC^{10}H^7$ ainsi obtenu, se présente sous la forme d'aiguilles jaunâtres, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'acétone et le benzène; il cristallise bien dans la ligroïne et fond à 166°. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

Analyse. — Subst., 0^{gr}.4988; CO^2 , 0^{gr}.5060; H^2O , 0^{gr}.0698; subst., 0^{gr}.2535; Az, 11^c, 4 (735^{mm}, 5; 22°, 5) — soit en centièmes, calculé pour $C^{17}H^{14}O^4Az$; C, 69.62; H, 3.75; Az, 4.77 — trouvé : C, 69.42; H, 3.90; Az, 4.92.

Le produit de condensation ci-dessus a été réduit au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique; il a d'abord été amené, dans ce but, dans un état de division très grand en le dissolvant dans l'acide acétique et le précipitant de cette solution par l'eau froide. Cinq grammes de produit primitif ainsi traité ont été mis en suspension dans 100 cc. d'acide chlorhydrique, puis chauffés au bain-marie en y introduisant par petites portions 8 grammes d'étain; pour terminer la réduction, on chauffe encore à feu nu pendant une demi-heure en ajoutant 2 gr. d'étain; le composé primitivement blanc prend une couleur grise sans se dissoudre; on a laissé refroidir, filtré à la trompe et lavé avec de l'eau froide. Le précipité a été ensuite malaxé dans un mortier avec de la lessive de soude étendue en excès, pour transformer le chlorhydrate ou le chlorostannate en base et oxyde d'étain, ainsi que pour éliminer une petite quantité de β -naphtol et d'acide amidobenzoïque qui s'étaient formés par saponification. Le produit lavé à l'eau, puis séché, a été ensuite extrait avec de l'acétone bouillante qui, après filtration et

distillation, à laissé un résidu sec de 3^{sr},8 constitué par l'amido-*p*-benzoyl- β -naphthol $C^6H^4AzH^2.COOC^{10}H^7$ à peu près pur. Ce produit, après avoir été purifié par cristallisation dans l'alcool, est en larges aiguilles incolores f. à 171°.

Son *chloroplatinate* se dépose à l'état cristallin, lorsqu'on additionne de chlorure de platine alcoolique la solution alcoolique bouillante de son chlorhydrate; c'est un sel orangé, qui par l'action de la chaleur, se décompose à une haute température sans entrer en fusion.

Analyse. — Subst., 0^{sr},1670; Pt, 0^{sr},0348 — soit en centièmes, calculé pour $C^{34}H^{28}O^4Az^2Cl^6Pt$; Pt, 20.75 — trouvé: Pt, 20.84.

La base elle-même est soluble à chaud dans l'alcool, elle est très soluble dans le benzène et l'acétone, assez soluble dans le chloroforme, l'éther, le sulfure de carbone, très peu soluble dans la ligroïne et insoluble dans l'eau.

L'acétamido-*p*-benzoyl- β -naphthol $C^6H^4AzH.C^2H^3O.COOC^{10}H^7$ obtenu en chauffant à l'ébullition la base avec l'anhydride acétique en présence d'acétate de soude, cristallise dans un mélange de ligroïne et de chloroforme en aiguilles prismatiques incolores f. à 173°.

Il est à peu près insoluble dans la ligroïne, très soluble dans le chloroforme et a donné à l'analyse les résultats suivants:

Analyse. — Subst., 0^{sr},1842; CO², 0^{sr},5064; H²O, 0^{sr},0846; subst., 0^g,1706; Az, 7^{cc},2 (16°, 725 mm.) — soit en centièmes, calculé pour $C^{19}H^{15}O^3Az$; C, 74.75; H, 4.92; Az, 4.59 — trouvé: C, 74.98; H, 5.10; Az, 4.67.

*Benzoyl-amido-*p*-benzoyl- β -naphthol* $C^6H^4AzH.C^7H^5O.COOC^{10}H^7$. Pour préparer ce dérivé, il suffit de dissoudre la base dans la quantité voulue d'alcool, puis de chauffer à l'ébullition et d'introduire un excès de chlorure de benzoyle. Le dérivé benzoylé se dépose aussitôt au sein du liquide chaud et le produit de la réaction se prend en une masse blanche cristalline; on fait bouillir encore un instant, puis on filtre à la trompe. Le dérivé en question cristallise dans le benzène dans lequel il est peu soluble (1 partie exige à chaud 80 à 90 parties de benzène) en aiguilles blanches f. à 210°. Il a fourni à l'analyse les résultats suivants:

Analyse. — Subst., 0^{sr},2186; CO², 0^{sr},6274; H²O, 0^{sr},0962 — soit en centièmes, calculé pour $C^{24}H^{17}O^3Az$; C, 78.47; H, 4.63 — trouvé: C, 78.27; H, 4.89.

Le résultat de l'examen physiologique de ces deux substances que nous devons à l'obligeance du Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning à Höchst est le suivant: « Ces deux composés

ont sur le sang et les reins une action toxique quoique peu intense; ils n'agissent pas d'une manière plus énergique que le benzonaphtol recommandé autrefois par certains auteurs et peu employé actuellement. »

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur le poids atomique du radium : M^{me} CURIE (*C. R.*, t. 135, p. 161; 21.7.1902). — La détermination du poids atomique du radium, faite au moyen de 0^{gr},1 de chlorure parfaitement pur a donné 225, le radium étant considéré comme bivalent. La méthode employée consistait à doser, à l'état de chlorure d'argent, le chlore contenu dans un poids donné de chlorure de radium anhydre. Comme comparaison, l'auteur a déterminé le poids atomique du baryum dans les mêmes conditions, les résultats ont toujours été compris entre 137 et 138. Par son poids atomique, le radium se place dans la table de Mendéléeff à la suite du baryum, dans la colonne des alcalino-terreux et sur la rangée contenant le thorium et l'uranium.

R. MARQUIS.

Sur les mixtes formés par le soufre et le phosphore au dessous de 100° ; R. BOULOUCH (*C. R.*, t. 135, p. 165; 21.7.1902), — De la détermination des courbes de solidification et de fusion de mélanges en proportions variables de S et de Ph. il résulte : 1° qu'il n'existe pas de composé défini du soufre et du phosphore formé au dessous de 100°; 2° qu'il existe des cristaux mixtes riches en soufre, isomorphes du soufre octaédrique et qui restent facilement en surfusion; 3° qu'il existe des cristaux riches en phosphore et isomorphes de ce dernier, facilement isolables grâce à la surfusion des précédents; 4° qu'il existe enfin un eutectique, formé des deux espèces de cristaux mixtes, contenant 0.228 de soufre pour 0.772 de phosphore et fondant nettement à 9°,8.

R. MARQUIS.

Sur l'hydratation de l'oxyde de zinc ; de FORCRAND (*C. R.*, t. 135, p. 36; 7.7.1902). — *Hydrate cristallisé*. Chal. de dissol. dans SO⁴H² étendu : $\pm 23^{\text{cal}},05$, l'oxyde anhydre qui en résulte par chauffage à 125° se dissout dans SO⁴H² en dégageant $\pm 25^{\text{cal}},24$, la chal. d'hydratation est donc : $\pm 2^{\text{cal}},19$.

Hydrate amorphe préparé par voie humide. — Cet hydrate, ppté par KOH est desséché sur plaques poreuses en présence de P_2O_5 ; si l'on opère sur de petites quantités on arrive en quelques jours à la limite $ZnO + 1,66 H_2O$ dont la chal. de dissolution (dans SO_4H_2) est $+18^{cal},48$, chauffé à 160° à poids constant cet hydrate donne $ZnO + 1,28 H_2O$ dont la chal. de dissolution est $+18^{cal},61$; si l'on opère sur de grandes quantités on obtient l'hydrate $ZnO + 1,31 H_2O$ qui chauffé à 160° donne $ZnO + 1,09 H_2O$ dont la chal. de dissol. est $+18^{cal},83$. Ces hydrates correspondent évidemment à des oxydes condensés tels que $Zn_3O^3, 5H_2O$; $Zn_3O^3, 4H_2O$; $Zn_4O^4, 5H_2O$; ils ne perdent toute leur eau qu'au rouge vif en donnant ZnO dont la chaleur de dissolution est $+23^{cal},91$. Cet oxyde anhydre, abandonné à l'air humide, absorbe de l'eau, assez vite jusqu'à $0,20H_2O$ puis plus lentement; on retrouve alors les hydrates condensés précédents, par exemple $ZnO + 0,82H_2O$ dont la chal. de dissolution est $+20^{cal},15$. On peut déduire de ces chiffres que la valeur moyenne qui correspond à 1 mol. H_2O fixée sur ZnO est comprise entre $4^{cal},5$ et 5^{cal} , sans que ce chiffre puisse avoir de signification précise à cause du changement de polymérisation.

R. MARQUIS.

Sur les propriétés et la constitution des peroxydes de zinc; de FORCRAND (*C. R.*, t. 135, p. 103; 15.7.1902). — L'auteur a décrit (*C. R.*, t. 134, p. 601) quatre peroxydes de zinc de formules $Zn_3O^3 + 2H_2O$, $Zn_3O^3 + 3H_2O$, $Zn_4O^4 + 4H_2O$, $ZnO_2 + 2,5H_2O$; ce sont des pptés blancs gélatineux. Il expose les raisons qui permettent de considérer ces corps comme des combinaisons d'eau oxygénée avec le protoxyde anhydre ou les protoxydes hydratés; les formules deviennent: $Zn_3O^3 + 2H_2O_2$, $Zn_3O^3.H_2O + 2H_2O_2$, $Zn_4O^4.H_2O + 3H_2O_2$, $ZnO.H_2O + H_2O_2$.

R. MARQUIS.

De l'action des sulfites sur les nitroprussiates (réaction de Bœdeker); Juan FAGES (*C. R.*, t. 134, p. 1143; 20.5.1902). — On sait que la réaction de Bœdeker consiste dans la coloration rouge que donne un sulfite avec une sol. de SO_4Zn additionnée de nitroprussiate de sodium, le ferrocyanure de potassium augmentant la sensibilité de la réaction. L'auteur a reconnu que les corps actifs dans cette réaction sont d'une part le sulfite, d'autre part le nitroprussiate de zinc; les nitroprussiates en général donnent la réaction qui est plus facile avec les nitroprussiates insolubles; le corps rouge paraît être un produit d'addition facilement disso-

ciable. Le ferrocyanure ne prend pas part à la réaction, il agit en pptant l'excès de zinc nuisible.

R. MARQUIS.

Préparation et propriétés des chloro-, bromo- et iodosulfobismuthites de cuivre; Fernand DUCATTE (*C. R.*, t. 134, p. 1212; 26.5.1902). — En fondant les chlorure, bromure et iodure cuivreux avec le sulfure de bismuth, on obtient des produits cristallisés de formule générale $2 \text{Cu}^2\text{S}, \text{Bi}^2\text{S}^3, 2\text{BiSX}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Ces corps sont des aiguilles gris bronzé, insolubles dans l'eau froide, abandonnant de l'halogène à l'eau bouillante, ils sont attaqués par les acides minéraux en dégageant H^2S , chauffés, ils s'oxydent en dégageant SO^2 et laissant un résidu d'oxydes de Cu et Bi. Densité du composé chloré : 6,78; du composé bromé : 6,41; du composé iodé : 6,50.

R. MARQUIS.

Sur la constitution des sels cuivriques ammoniacaux. Action de l'ammoniaque; BOUZAT (*C. R.*, t. 134, p. 1216; 26.5.1902). — Pour résoudre la question de savoir si les composés ammoniacaux du cuivre sont des sels basiques proprement dits ou des sels de bases complexes, l'auteur a mesuré les quantités de chaleur dégagées dans l'action de AzH^3 sur le chlorure, le sulfate et l'acétate de cuivre. Le tableau suivant résume ces mesures :

Molécules d'ammoniaque ajoutées à 1 mol. de sel de cuivre.	Quantités de chaleur dégagées.		
	CuCl^2 .	SO^4Cu .	$(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Cu}$.
	Cal	Cal	Cal
4.....	18,05	18,10	18,65
5.....	19,50	19,45	20,05
6.....	20,20	19,95	20,60
7.....	20,65	20,35	21,00
8.....	21,00	20,70	21,30
10.....	21,50	21,10	21,75
12.....	21,50	21,50	22,10

On voit que la chaleur dégagée dans la combinaison de l'ammoniaque avec un sel cuivrique dérivé d'un acide fort est la même quel que soit ce sel. Ceci montre que les composés ammoniacaux du cuivre doivent être considérés comme les sels de bases complexes.

R. MARQUIS.

Oxyde cuivrique ammoniacal; BOUZAT (*C. R.*, t. 134, p. 1310; 2.6.1902. — Voy. *C. R.*, t. 134, p. 1216). — L'auteur a déjà montré que les sels cuivriques ammoniacaux doivent être envisagés comme des sels d'une base complexe; il étudie aujourd'hui

calorimétriquement la chaleur de neutralisation de l'oxyde cuivrique ammoniacal. La solution employée contenait $\text{CuO}28\text{AzH}^3$ dans 14 l.

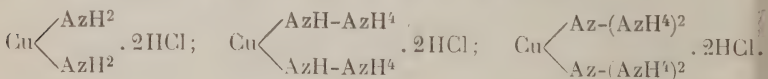
Les résultats obtenus sont les suivants :

$\text{CuO}28\text{AzH}^3$ diss. + SO^4H^2 diss. (4 lit.)		^{Cal} 35,5
Id. + 2HCl (4 lit.)		32,1
Id. + 2AzO ³ H (4 lit.)		31,8
Id. + 2CH ³ CO ² H (4 lit.)		30,0

Or on a : CuO ppté - SO^4H^2 diss. = + 18^{cal},7 et SO^4H^2 diss. + 2AzH³ dissout = 29^{cal},05. On voit donc que la mol. d'acide saturé, dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, une base complexe ; d'ailleurs, si on ajoute une seconde mol. d'acide on constate un dégagement de chaleur de + 29^{cal},6 correspondant à 2AzH³. On déduit des données précédentes, la chaleur de formation de $\text{CuO}28\text{AzH}^3$, soit + 4^{cal},2.

R. MARQUIS.

Chlorures cuivriques ammoniacaux anhydres. Radicaux cupro-ammoniques; BOUZAT (*C. R.*, t. 135, p. 292; 4.8.1902). — CuCl^2 anhydre traité par AzH³ liquide, dont on laisse l'excès s'évaporer à - 30°, donne un composé bleu $\text{CuCl}^2,6\text{AzH}^3$ dont la tension de dissociation est 760 mm. à 90°, la chaleur de formation de ce composé est + 94^{cal},3 à partir de AzH³ gaz. — $\text{CuCl}^2,6\text{AzH}^3$ se dissocie en 2AzH³ et $\text{CuCl}^2,4\text{AzH}^3$, corps bleu dont la tension de dissociation est 760 mm. à 140°; sa chaleur de formation est + 72^{cal},08; sa dissociation donne $\text{CuCl}^2,2\text{AzH}^3$, poudre verte dont la chaleur de formation est + 45^{cal},55. D'après l'auteur, ces composés doivent être formulés de la façon suivante :



R. MARQUIS.

Composition et dosage volumétrique du méthylarsinate de sodium; ADRIAN et TRILLAT (*C. R.*, t. 134, p. 1231; 26.5.1902). — D'après les dosages effectués, de l'arsenic à l'état de pyroarséniate de sodium et de pyroarséniate de magnésie, et de l'eau de cristallisation, le méthylarsinate de sodium a pour formule $\text{CH}^3\text{AsO}(\text{NaO})^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. Le dosage volumétrique de cette substance est basé sur sa précipitation par l'azotate d'argent titré en excès et détermination de cet excès, après filtration, par le sulfo-cyanate d'ammonium.

R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 NOVEMBRE 1902.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Le procès-verbal de la dernière séance est adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. J. BARREAU, pharmacien à Mareuil-sur-Lay (Vendée), présenté par MM. MOUREU et BÉHAL;

M. JOUBERT (Ernest), pharmacien au Gué-de-Velluire (Vendée), présenté par MM. BÉHAL et MOUREU;

M. LUSSAC, pharmacien, 205 *bis*, boulevard Raspail, présenté par MM. MOUREU et BÉHAL;

M. BERGEVIN (Célestin), pharmacien de 1^{re} classe, ancien interne des hôpitaux, à Henrichemont (Cher), présenté par MM. GASSELIN et BÉHAL;

M. GIRARDOT (René), pharmacien de 1^{re} classe, ancien interne des hôpitaux, Grande-Rue, à Louhans (Saône-et-Loire), présenté par MM. GASSELIN et BÉHAL;

M. le professeur Maurice DE THIERRY, 15, boulevard de Pérolles, à Fribourg (Suisse), présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL;

M. CHATAGNIER, directeur de l'usine « Société des parfums du Littoral » à Fréjus (Var), présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL;

M. ABENOIT (Maxime), 5, rue de la Paroisse, à Versailles, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL;

M. BLANCHET, pharmacien de 1^{re} classe à l'Institut Pasteur, présenté par MM. MOISSAN et BERTRAND.

Est proposé pour être membre non résident :

M. P. D. COLLIER, 35, Lullington Road, Averley, Londres (Angleterre), présenté par MM. TAILLEUR et DESGREZ.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le *Bulletin scientifique de la maison Roure-Bertrand fils, de Grasse*.

M. CARRÉ, 3, rue Michelet, dépose deux plis cachetés à la date de ce jour.

M. RENGADÉ, 104, rue d'Assas, dépose un pli cacheté à la date de ce jour.

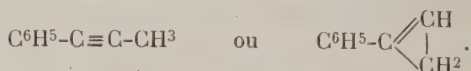
M. CARRÉ retire un pli cacheté qu'il a déposé au mois de décembre 1901.

MM. J. BOUGAULT et G. ALLARD, en étudiant les principes immédiats des parties souterraines du *Primula grandiflora*, Linn., ont isolé un composé cristallisé, identique à la *volémite*, alcool heptatomique, découvert par M. Bourquelot dans le *Lactarius volemus*, Fr.

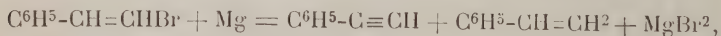
Le même composé existe dans le *Pr. etalior* et le *Pr. officinalis*. La proportion est d'environ 15 0/00 de la plante sèche.

M. TIFFENEAU continue ses recherches sur le méthéthénylphène (α -méthylstyrolène) par l'étude de son dibromure. Celui-ci traité par KOH alcoolique donne $C^6H^5(CH^3)-C=CHBr$ dont la formule est justifiée par l'oxydation manganique et par l'action de Mg et de Na.

KOH pulv. vers 180° transforme ce dernier en un carbure C^9H^8 , précipitant $HgCl^2$, qui est :



Avec l'homologue inférieur $C^6H^5-CH=CHBr$, Mg réagit de trois façons : 1° en donnant un magnésien vrai : $C^6H^5-CH=CH-MgBr$; 2° en éliminant 2Br et formant l'1.4-diphénylbutadiène; 3° en éliminant HBr sans dégagement d'H d'après l'équation :



de plus le phénylacétylène formé réagit sur $C^6H^5-CH=CHMgBr$ en donnant du styrolène plus $C^6H^5-C\equiv CMgBr$.

Avec $C^6H^5(CH^3)-C=CHBr$, Mg réagit de même en donnant : 1° $C^6H^5(CH^3)C=CHMgBr$; 2° du diphényl-2.5-hexadiène-2.4 (fond à 138°); 3° des carbures C^9H^8 et C^9H^{10} ; mais sans formation ultérieure de dérivé magnésien acétylénique.

M. Tiffeneau montre que Mg et Na jouent également le rôle d'éliminateurs de HBr vis-à-vis des dibromures styroléniques.

M. A. GAUTIER fait connaître ses nouvelles recherches sur la localisation de l'arsenic dans les organes des animaux et des plantes. Chez l'oiseau, il se fixe dans le duvet et dans les plumes d'ornement du mâle. Chez les végétaux, on le rencontre spécialement dans les algues et les *Boghead* qui en dérivent. On le rencontre abondamment dans le *plankton* marin et dans l'eau de mer elle-même à l'état dissous. Il existe enfin dans les roches primitives (granit, laves, etc.) qui le cèdent au terrain et se transmet par eux aux végétaux et aux animaux.

M. SIMON fait une communication sur le dosage de l'hydroxylamine par le permanganate de potassium.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 14 NOVEMBRE 1902.

Présidence de M. JUILLARD.

MM. LUMIÈRE et SEYEWETZ ont étudié :

1° *La cause pour laquelle les aluns peuvent être additionnés d'un alcali en quantité notable sans donner lieu à des précipitations d'oxydes ;*

2° *La différence entre l'insolubilisation de la gélatine par l'alun de chrome neutralisé et le même alun non neutralisé, et en ont déduit les meilleures conditions à remplir pour obtenir l'insolubilisation la plus complète de la gélatine.*

Les auteurs ont pu facilement se convaincre que ce n'est pas par suite d'acide libre que les aluns ne peuvent être précipités que par une assez grande quantité d'alcali, car des cristallisations répétées ne font pas disparaître cette propriété. Du reste, dans l'alun de chrome, par exemple, après la cinquième cristallisation, le dosage de l'acide sulfurique correspond à la formule normale de l'alun.

Ils ont déterminé la quantité de soude qu'il faut ajouter à des solutions titrées des aluns de chrome, de fer et d'alun ordinaire pour obtenir un précipité persistant.

Pour 100 gr. d'alun la quantité d'acide sulfurique correspondant à l'alcali ajouté pour obtenir un louche persistant est de 8^{gr},435

pour l'alun de chrome et de 5^{gr},134 pour l'alun ordinaire et l'alun de fer.

Avec l'alun de fer le précipité se produit d'abord quand on a ajouté une quantité d'alcali correspondante à une acidité comprise entre 1.78 et 2.56 d'acide sulfurique, mais au bout de quelques instants le louche disparaît en même temps que la couleur de la solution se fonce (probablement par formation d'un sel basique). Le louche ne devient persistant qu'après addition d'une quantité d'alcali correspondant à . 8^{gr},134 d'acide sulfurique.

Dans le cas particulier du chrome, si l'on dissout l'alun dans l'eau bouillante au lieu d'opérer à froid ou à la température de 50°, la quantité d'alcali nécessaire pour obtenir un précipité persistant correspond alors à 12^{gr},8 de SO⁴H² au lieu de 8^{gr},435.

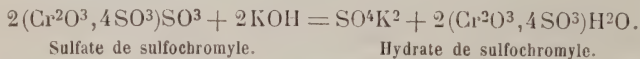
Les auteurs ont calculé les quantités d'alcali qui seraient nécessaires pour saturer l'acide libéré dans le cas de la formation d'un sel basique analogue à la formation de l'alun de chrome vert à partir de l'alun violet (hypothèse de Recoura).

On suppose que deux molécules d'alun libèrent un SO³ d'après l'équation :



Le calcul montre qu'on libère ainsi 4^{gr},90 d'acide sulfurique pour 100 gr. d'alun de chrome et la même quantité pour 100 gr. d'alun de fer.

Ce sel basique, qui peut être considéré comme le sulfate du radical sulfochromyle, est encore dédoublable sous l'influence des alcalis en hydrate de sulfochromyle et sulfate correspondant (Recoura) :



Sulfate de sulfochromyle.

Hydrate de sulfochromyle.

Dans ce cas, il y aurait donc 2 SO³ libérés sous l'influence de l'alcali, ce qui correspondrait à peu près à la quantité trouvée par le titrage de l'alun dissous à froid ou dans l'eau à 50°. Du reste, on ne peut que faire des hypothèses très vagues sur la nature du sel basique formé, car la réaction est probablement incomplète.

MM. Lumière et Seyewetz ont recherché l'influence de l'acidité de l'alun de chrome sur l'insolubilisation de la gélatine.

Ils ont trouvé que l'alun de chrome non additionné d'alcali ne rend la gélatine insoluble dans l'eau bouillante que s'il est employé en faible quantité. Un excès d'alun est non seulement défavorable à l'insolubilisation, mais la gélatine peut redevenir complètement

soluble, lorsque la quantité d'alun est suffisamment grande par rapport au poids de gélatine contenu dans la solution.

MM. Lumière et Seyewetz ont remarqué que cette anomalie ne subsiste pas lorsqu'on a préalablement neutralisé l'alun du chrome par un alcali jusqu'à commencement de précipité ; l'alun violet est alors transformé en alun vert.

Ils attribuent l'action défavorable produite par l'excès d'alun violet à l'augmentation de l'acidité du milieu et à la destruction de la combinaison chromée insoluble sous l'influence de cette acidité.

Les auteurs concluent que, pour insolubiliser la gélatine par l'alun de chrome, il convient d'additionner ce dernier d'un alcali jusqu'à obtention d'un précipité persistant.

Si l'alun entre dans la composition d'un bain contenant en même temps d'autres substances il faudra, pour obtenir le maximum d'effet sur la gélatine que la réaction du bain ne soit pas acide.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU MERCREDI 19 NOVEMBRE 1902.

La séance est ouverte à 5 heures du soir, sous la présidence de M. Guntz président.

Communications.

M. KLOBB en traitant les fleurs de camomille romaine (*Anthemis nobilis*) par l'éther de pétrole froid en a retiré, en même temps que l'anthémène de Naudin qui est un hydrocarbure, une nouvelle cholestérine végétale, l'anthestérine. Celle-ci a donné à l'analyse des chiffres qui correspondent à la formule $C^{28}H^{48}O$ ou $C^{29}H^{50}O$. Elle fond à $221-223^{\circ}$ (corr.) et est dextrogyre ainsi que son benzoate qui fond à $284-286^{\circ}$. Ce corps donne des réactions colorées comme la cholestérine ; le brome l'attaque mais la réaction est complexe.

MM. MINGUIN et GRÉGOIRE DE BOLLEMONT préparent les dérivés monobromés des alcoylcamphres en vue d'obtenir par départ de HBr les alcampbres de la série grasse. Ils donnent les constantes physiques du bromométhylcamphre.

M. BLAISE. Afin d'éclaircir la transposition moléculaire qui se produit lorsqu'on condense le bromopivalate d'éthyle avec l'éther cyanacétique sodé, M. Blaise a entrepris la synthèse des acides $\alpha\beta$ diméthylglutariques stéréoisomériques. Les dérivés correspondant à ces acides se forment lorsqu'on traite la méthyl-3-pentanolide par le cyanure de potassium. Mais la séparation des deux acides présentant de grandes difficultés, M. Blaise a cherché à les obtenir isolément en condensant le cyanacétate d'éthyle sodé d'une part avec le tiglate d'éthyle et d'autre part avec l'angélate d'éthyle.

La première de ces réactions a seule été effectuée jusqu'ici. Elle donne naissance exclusivement à l'un des isomères, parfaitement cristallisé, fusible à 82° et dont tous les dérivés, sauf l'anhydride sont également cristallisés. Cet acide est différent de celui qui résulte de la condensation du bromopivalate d'éthyle avec l'éther cyanacétique.

M. GUNTZ (A) expose le résultat de ses recherches sur un procédé général de préparation des azotures métalliques qu'il obtient par double décomposition en chauffant les azotures de lithium ou de magnésium avec un chlorure métallique. Il a obtenu ainsi l'azoture chromique, les azotures ferreux et ferriques à l'état pur, et montré que le même mode de préparation peut s'appliquer aux autres azotures en variant les conditions de réaction.

Les amidure et hydrure de lithium réagissent également sur les chlorures métalliques mais on n'a pu obtenir jusqu'ici les composés correspondants purs à cause de l'énergie de la réaction.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 213. — Préparation et propriétés d'un nouvel hydrure de silicium; par MM. H. MOISSAN et S. SMILES.

Les combinaisons de l'hydrogène et du silicium sont peu nombreuses, deux seulement sont connues : l'une gazeuse, découverte par Buff et Wöhler en 1857, (1) et répondant à la formule SiH_4 ; l'autre, solide, préparée par M. Ogier (2) sous forme d'un enduit

(1) BUFF et WÖHLER, De quelques combinaisons nouvelles du silicium (*Pogg. Ann.*, t. 102; *Ann. Chim. Phys.*, 1858, 3^e série, t. 52, p. 257).

(2) OGIER, Recherches thermiques sur les combinaisons de l'hydrogène avec le phosphore, l'arsenic et le silicium (*Ann. Chim. Phys.*, 1880, 5^e série, t. 20, p. 5).

jaune, par l'action de l'effluve sur l'hydrogène silicié, et ayant pour formule $(\text{Si}^2\text{H}^3)^n$.

L'hydrure de silicium gazeux SiH^4 ou hydrogène silicié a été obtenu par Buff et Wöhler en décomposant l'eau par un courant électrique au moyen d'une électrode d'aluminium riche en silicium, puis il a été préparé par Wöhler en faisant réagir l'acide chlorhydrique étendu sur un siliciure de magnésium impur.

On sait que Friedel et Ladenburg (1) dans leurs belles recherches sur la chimie organique du silicium, ont obtenu cet hydrogène silicié par l'action curieuse du sodium sur l'éther siliciformique tribasique.

Nous avons repris cette étude en essayant d'appliquer à l'hydrogène silicié produit par la méthode de Wöhler, le procédé de fractionnement que l'un de nous a déjà utilisé, en collaboration avec M. Lebeau, pour la préparation et la séparation de nouveaux composés gazeux, tels que les fluorures de soufre (2).

Préparation du siliciure de magnésium. — Pour préparer ce composé, on emploie du magnésium pilonné en poudre fine, tel que l'industrie le livre à la photographie. Cette poussière métallique est d'abord lavée à l'éther pour dissoudre les matières grasses qu'elle contient, puis soumise à l'action d'un électro-aimant puissant pour enlever les parcelles de fer qu'elle renferme. Le métal séché lentement dans l'hydrogène, est mélangé avec soin à du silicium cristallisé, réduit en poudre fine, préparé par la méthode de M. Vigouroux (3).

On emploie $14^{\text{sr}}, 2$ de silicium, et $24^{\text{sr}}, 3$ de magnésium, mélange qui répond à la formule SiMg^2 . Après calcination pendant 1 h. 30 m. au rouge dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène pur et sec, on obtient une masse friable de couleur bleutée. Il est facile d'en séparer, par décantation dans l'eau et lavage avec une solution étendue de chlorhydrate d'ammoniaque, des portions qui paraissent cristallines et qui nous ont fourni à l'analyse : Si, 36.99; Mg, 62.92.

Ces chiffres sont très voisins de la formule SiMg^2 , qui exigerait Si, 36.84; Mg, 63.15. Mais en réalité, on retrouve dans cette matière bleue, les proportions de silicium et de magnésium que l'on a employées, sans qu'il y ait eu formation d'un composé défini. Il

(1) FRIEDEL et LADENBURG, Sur le silicichloroforme et sur quelques composés qui en dérivent (*Ann. Chim. Phys.*, 1871, 4^e série, t. 23, p. 430).

(2) H. MOISSAN et P. LEBEAU, *Bull. Soc. chim.*, 1902, 3^e série, t. 27, p. 230 à 256

(3) VIGOUROUX, *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 12, p. 153.

suffit en effet de traiter ce composé bleu par quelques acides étendus pour reconnaître qu'il contient un ou plusieurs siliciures en présence d'un excès de métal.

Quoi qu'il en soit, ce siliciure de magnésium impur, de couleur bleue, traité par l'acide chlorhydrique étendu fournit un gaz spontanément inflammable à l'air, c'est-à-dire renfermant de l'hydrogène silicié.

Nous savons par les expériences de Buff et Wöhler et celles de Friedel et Ladenburg, que l'hydrogène silicié gazeux SiH_4 , traité par une solution de potasse ou de soude fournit quatre fois son volume d'hydrogène, en même temps qu'il produit un silicate alcalin



En appliquant cette réaction à l'hydrogène silicié préparé par la décomposition de notre siliciure de magnésium par l'acide chlorhydrique étendu, on reconnaît facilement que le gaz produit est de l'hydrogène ne renfermant que 4 à 5 0/0 d'hydrogène silicié SiH_4 . Après décomposition par la soude, nous avons vérifié par une analyse eudiométrique la pureté de l'hydrogène.

Malgré ce faible rendement, il était possible d'appliquer à ce mélange gazeux le procédé de fractionnement employé pour les fluorures de soufre.

Préparation de l'hydrogène silicié. — Dans un flacon de 500 cc. refroidi extérieurement, nous plaçons 5 gr. de siliciure de magnésium en présence de 200 cc. d'eau. L'acide chlorhydrique sera versé petit à petit par un tube à entonnoir vertical. Le gaz recueilli traversera un petit barboteur contenant quelques centimètres cubes d'eau, puis sera lentement séché au moyen d'un long tube rempli d'acide métaphosphorique. Enfin il sera conduit dans un petit tube en U qui servira de condensateur et qui sera maintenu à une très basse température au moyen d'oxygène ou d'air liquide. Ce tube en U est terminé à sa partie inférieure par une petite ampoule dans laquelle peuvent couler les liquides qui seront condensés. Enfin au moyen d'un petit gazomètre muni d'un robinet à trois voies, il est facile de recueillir les gaz qui passent dans l'appareil, ou de les laisser se dégager, soit sur l'eau, soit sur le mercure.

Nous ajouterons que dès le début de l'expérience tout l'appareil est traversé par un courant d'hydrogène pur et sec, de façon à balayer tout l'oxygène qu'il peut contenir.

Dans ces conditions, l'attaque du siliciure de magnésium doit être faite assez lentement, et l'on met environ 2 heures pour dissoudre 5 gr. de ce composé,

Si l'on réalise cette expérience en entourant le petit tube en U d'un mélange d'acide carbonique solide et d'acétone à la température de -80° , on ne recueille qu'une trace de corps liquide.

L'hydrogène silicié qui se dégage prend feu constamment au contact de l'atmosphère, possédant une flamme très blanche qui produit d'abondantes fumées de silice.

Si nous refroidissons maintenant le tube en U à une température comprise entre -180° et -200° , au moyen d'air liquide, le résultat est différent. On voit se condenser un corps solide blanc, et le gaz qui se dégage perd pendant la plus grande partie de l'expérience, la propriété de s'enflammer au contact de l'air. Ce gaz renferme encore cependant une petite quantité d'hydrogène silicié. $4^{\text{cc}},44$ traités par une solution concentrée de potasse nous ont fourni un volume de $4^{\text{cc}},70$, c'est-à-dire contiennent $1.9\ 0/0$ d'hydrogène silicié.

Le résidu de la réaction par l'alcali était de l'hydrogène pur, ainsi que l'analyse eudiométrique l'a démontré.

Lorsque la décomposition du siliciure de magnésium est terminée, on isole au moyen d'un robinet l'appareil producteur de gaz, et l'on procède au fractionnement de l'hydrogène silicié qui s'est condensé dans le tube en U. Dès que la température s'élève, ce solide se transforme en un liquide incolore qui entre bientôt en ébullition, et qui fournit du gaz hydrogène silicié que l'on recueille dans le petit gazomètre à mercure. Enfin lorsque le tube en U a repris la température du laboratoire, il renferme encore un liquide que nous allons étudier tout d'abord. Cette expérience répétée une douzaine de fois avec des siliciures de magnésium provenant de différentes opérations a toujours donné les mêmes résultats.

Hydruure de silicium liquide. — Nous avons obtenu ainsi un liquide mobile et incolore dont le point d'ébullition est voisin de $+52^{\circ}$ et qui, refroidi dans l'air liquide, cristallise en se solidifiant. Ces cristaux fondent à -138° . La propriété la plus remarquable de ce nouveau composé est de prendre feu spontanément au contact de l'air, à la température ordinaire du laboratoire.

Il brûle avec une flamme blanche très éclairante en fournissant un dépôt de silicium amorphe et de silice. Cette incandescence se produit avec explosion.

Sa densité est plus élevée que l'unité, car mis au contact de l'eau distillée, il tombe au fond du vase en se dissolvant légèrement. Il prend feu aussi spontanément dans le gaz chlore. A la température ordinaire, la réaction est violente,

Sa vapeur chauffée vers 250° se décompose en ses éléments, silicium et hydrogène.

Ce liquide est attaqué vivement, mais sans incandescence par une solution aqueuse de potasse, avec formation de silicate de potassium et dégagement d'hydrogène. Il réduit les solutions de bichlorure de mercure, de chlorure d'or et d'azotate d'argent.

Enfin il nous a fourni une autre réaction intéressante. Si l'on vaporise une petite quantité de ce liquide dans une atmosphère d'hydrogène, ce dernier gaz prend la propriété d'être spontanément inflammable au contact de l'air. Friedel et Ladenburg ont démontré que l'hydrogène silicié pur SiH_4 n'est pas spontanément inflammable à la température ordinaire sous une pression voisine de 760 mm. Ce nouvel hydrure de silicium agit donc comme l'hydrogène phosphoré liquide vis-à-vis du phosphore d'hydrogène gazeux PH_3 auquel il communique la propriété de s'enflammer en présence de l'air.

Analyse. — L'analyse de ce composé est très délicate et sa facile inflammabilité en rend le maniement difficile. Nous ajouterons que les tubes de verre dans lesquels nous enfermons une petite quantité de siliciure d'hydrogène liquide se soudent avec beaucoup de difficulté à cause du dépôt de silicium qui se fait rapidement sur le verre chauffé.

Nous avons pu cependant en enfermer dans des ampoules, et en brisant cette ampoule dans une éprouvette remplie de mercure, il nous a été possible de décomposer ce liquide par une solution alcaline, de mesurer l'hydrogène dégagé, et de doser ensuite la silice du silicate formé.

Nous indiquerons trois expériences dans lesquelles les rapports de l'hydrogène dégagé au silicium du siliciure ont été de 3.99, de 4.14 et de 4.03, chiffres dont la moyenne est 4.05.

Le rapport théorique de l'hydrogène au silicium serait 4.06 pour le siliciure d'hydrogène de formule Si^2H^6 , d'après l'égalité suivante :



Nous avons trouvé :

	1.	2.	3.
Silicium	0,0363	0,0409	0,0477
Hydrogène en volume....	101 ^{cc} 7	110 ^{cc} 5	131 ^{cc} 9
Hydrogène en poids.....	0,00909	0,00986	0,0118

Si nous produisons cette décomposition avec un poids déterminé

de siliciure d'hydrogène, le volume d'hydrogène mis en liberté répond à peu de chose près à l'égalité précédente.

Enfin pour vérifier ces chiffres, nous avons décomposé par la chaleur un poids déterminé de ce siliciure, dans une cloche courbe de verre, sur le mercure. Nous avons trouvé les chiffres suivants, qui correspondent bien à la formule Si^2H^6 .

		Théorie pour Si^2H^6 .
Hydrogène.....	9.30	9.55
Silicium	91.00	90.45

En résumé, en solidifiant, grâce à l'air liquide, tous les produits condensables fournis par l'attaque du siliciure de magnésium au moyen de l'acide chlorhydrique étendu, nous avons obtenu un mélange, qui, par fractionnement nous a donné un gaz que nous étudierons plus tard, et un corps liquide spontanément inflammable à l'air.

Ce composé liquide contient en poids, pour 1 mol. de silicium, 1,5 mol. d'hydrogène.

Nous lui avons attribué la formule Si^2H^6 , par analogie avec le gaz éthane, et nous espérons pouvoir vérifier cette prévision en établissant la densité de vapeur de ce nouveau composé.

N° 214. — Nouvelles recherches sur l'hydrure de silicium liquide Si^2H^6 ; par MM. H. MOISSAN et S. SMILES.

Nous avons indiqué dans le précédent mémoire, quelles étaient la préparation et les propriétés de l'hydrure de silicium liquide Si^2H^6 . Nous avons poursuivi cette étude et nous publions ici des recherches complémentaires sur ce sujet.

Densité de vapeur. — La densité de vapeur de cet hydrure a été déterminée par la méthode de Gay-Lussac. Dans un tube gradué, rempli de mercure, nous avons fait passer une ampoule de verre contenant 0,255 de siliciure liquide. Un courant de vapeur d'eau maintenait le tube à la température de 100° , et nous avons obtenu ainsi un volume gazeux de 8 cc. 30 : ce qui correspond à la densité 2,37. La densité théorique pour le composé Si^2H^6 serait de 2,14.

Ces chiffres établissent donc que ce nouvel hydrure de silicium doit être représenté par la formule Si^2H^6 ou $\begin{array}{c} \text{SiH}^3 \\ | \\ \text{SiH}^3 \end{array}$, ce qui rend ce corps comparable à l'éthane et au silico-méthane.

Propriétés. — L'hydrure de silicium liquide peut être chauffé à la température de 100° sans présenter trace de décomposition. Par refroidissement, il reprend l'état liquide et conserve toutes ses propriétés.

Si l'on fait passer dans la vapeur, maintenue gazeuse sous pression réduite, une série d'étincelles d'induction, on voit se déposer de longs filaments de silicium amorphe en même temps, que l'hydrogène est mise en liberté. Après 15 ou 20 minutes, le volume de gaz n'augmente plus sensiblement.

L'hydrure de silicium est très soluble dans le silicate d'éthyle, il est légèrement soluble dans l'eau, mais cette solution est attaquée lentement par l'oxygène qui se trouve en dissolution dans le liquide. Comme nous l'avons fait déjà remarquer, c'est un réducteur très énergique, agissant instantanément sur les solutions de bichlorure de mercure, de chlorure d'or et d'azotate d'argent. Avec ce dernier composé, il fournit un mélange complexe de siliciures d'argent hydratés. Une solution aqueuse de perchlorure de fer est attaquée lentement par ce nouveau composé ; il se produit un précipité de couleur brune insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué. Une solution étendue de sulfate d'indigo est décomposée et produit lentement un précipité de couleur verte.

Il réduit de même une solution aqueuse et neutre de permanganate de potassium.

L'hydrure de silicium liquide réduit lentement à froid une solution de bichromate de potassium acidulé par une goutte d'acide sulfurique. Il se produit une solution verte de sulfate de chrome. L'action de cet hydrure sur l'eau de brome est lente aussi à froid, mais pour peu que l'on élève la température, chaque bulle de vapeur d'hydrure de silicium qui traverse la solution s'entoure d'une couche de silice et l'excès vient brûler spontanément à la surface du liquide.

Si l'on répète cette expérience au moyen d'acide azotique concentré, la décomposition se produit de même assez lentement, et chaque bulle de vapeur d'hydrure de silicium se recouvre d'une petite couche de silice et de silicium amorphe, tandis que son volume augmente.

La solution concentrée d'acide chlorhydrique n'a aucune action à froid sur ce nouveau composé ; avec l'acide sulfurique concentré et chauffé à 50° , il ne se produit pas de décomposition pendant un contact peu prolongé entre les deux corps. Mais nous avons remarqué que les vapeurs d'hydrure de silicium qui se dégageaient de cet acide sulfurique produisaient, au moment où elles s'enflam-

maient spontanément à l'air, un bruit sec et assez violent. Nous avons du reste constaté le même phénomène chaque fois que les vapeurs d'hydrure de silicium, soit seules, soit mélangées à l'hydrogène, étaient complètement privées de vapeur d'eau. Ce phénomène peut être facilement réalisé en produisant un mélange d'hydrogène, d'hydrogène silicié SiH_4 et d'hydrogène silicié liquide Si_2H_6 , desséché par son passage dans un tube maintenu à -80° et abandonné ensuite bulle à bulle au contact de l'air. Chaque bulle de gaz bien sec produit une explosion plus violente que si le mélange est saturé de vapeur d'eau.

Mais l'action la plus curieuse de l'hydrure de silicium liquide est celle qu'il exerce sur les composés saturés, riches en chlore ou en fluor. Nous pensions qu'il pouvait être soluble dans le tétrachlorure de carbone. Pour étudier cette solubilité, nous avons placé du tétrachlorure de carbone parfaitement sec dans une petite éprouvette retournée remplie de mercure. Nous avons fait ensuite arriver, au contact du tétrachlorure de carbone une petite ampoule ouverte contenant une goutte d'hydrure de silicium.

Dès qu'il y a eu contact entre les deux corps, une violente explosion s'est produite avec formation d'une flamme, et l'éprouvette a été brisée. En reprenant cette expérience sur des quantités de matière plus petites, nous avons pu constater qu'il se formait en abondance de l'acide chlorhydrique absorbable par l'eau avec réaction acide et précipitation par l'azotate d'argent, en même temps qu'il se déposait du carbone amorphe de couleur noire et du silicium marron. Ce dernier corps peut être détruit au moyen d'une solution de potasse au contact de laquelle il dégage de l'hydrogène.

L'un de nous, en collaboration avec M. Lebeau (1), a démontré que l'hexafluorure de soufre est un composé d'une stabilité assez grande pour que l'on puisse fondre du sodium dans ce gaz sans le décomposer.

Dans un tube retourné sur le mercure contenant une petite quantité de vapeurs d'hydrure de silicium, nous avons fait passer 2 cc. ou 3 cc. d'hexafluorure de soufre. A cause de la densité de ce dernier composé (5,03) il n'y a pas eu mélange, et par conséquent réaction. Mais au moment où nous avons voulu faire passer le gaz dans une autre éprouvette, il s'est produit une violente

(1) H. MOISSAN et P. LEBEAU. Préparation et propriétés d'un nouveau corps gazeux, l'hexafluorure de soufre (*Ann. Chim. Phys.*, 1902, 7^e série, t. 126, p. 145).

détonation accompagnée d'une flamme bleue et d'un dépôt de silicium. Les deux éprouvettes ont été brisées.

En résumé l'hydruure de silicium liquide a pour formule Si^2H^6 ; il correspond à l'éthane, est spontanément inflammable en présence de l'air et possède des propriétés réductrices très énergiques. Il décompose avec violence le tétrachlorure de carbone et l'hexafluorure de soufre.

N° 215. — Sur quelques propriétés nouvelles du silicium amorphe ; par MM. H. MOISSAN et S. SMILES.

Lorsqu'on décompose les vapeurs du siliciure d'hydrogène liquide Si^2H^6 par une série de petites étincelles d'induction, on obtient de l'hydrogène et du silicium. Ce silicium se présente sous forme de longs filaments laineux, de couleur café au lait clair, possédant des propriétés réductrices particulières que ne donne pas le silicium amorphe préparé par le procédé de M. Vigouroux (1).

Ce silicium, très finement divisé, réduit en effet lentement, à la température ordinaire, une solution neutre de permanganate de potassium. Cette réduction se fait beaucoup plus rapidement à 100°; il réduit aussi une solution de sulfate de cuivre à l'ébullition. De même une solution de bichlorure de mercure portée à 50 ou 60° produit avec ce silicium amorphe une notable quantité de calomel. Enfin une solution de chlorure d'or très étendue est réduite à l'ébullition par ce silicium.

Comme nous le faisons remarquer précédemment, ces phénomènes de réduction ne sont pas obtenus avec le silicium amorphe préparé par le procédé de M. Vigouroux, même lorsque ce silicium vient d'être fraîchement lavé avec le plus grand soin au moyen d'une solution pure et concentrée d'acide fluorhydrique.

Nous pensons que cette différence tient au simple état de division du silicium. Nous rappellerons que l'un de nous a déjà mentionné des réactions similaires obtenues avec le bore pur (2). Cependant avec le bore les réactions sont beaucoup plus frappantes, parce qu'elles se continuent; ce qui tient, pensons nous, à ce que le produit d'oxydation du bore, l'acide borique, est soluble dans l'eau, tandis que la silice hydratée qui se produit dans la plupart de ces réductions forme une couche insoluble autour du silicium et limite rapidement la réaction.

(1) VIGOUROUX, *Ann. Chim. Phys.*, 1897, 7^e série, t. 12, p. 5.

(2) H. MOISSAN, *Ann. Chim. Phys.*, 1895, 7^e série, t. 6, p. 293.

N° 216. — Recherches sur le siliciure de calcium CaSi_2 ; par
MM. H. MOISSAN et W. DILTHEY.

Le siliciure de calcium CaSi_2 a été obtenu pour la première fois par Wöhler (1) en chauffant dans un creuset du chlorure de calcium fondu, du sodium et du silicium cristallisé. Wöhler a préparé ainsi un mélange de silicium et de siliciure de calcium renfermant des quantités variables de magnésium, de sodium, d'aluminium et de fer. Ce siliciure n'était que très difficilement attaquable par l'eau froide.

Beaucoup plus tard, de Chalmot (2), en chauffant au four électrique, de la silice, de la chaux et du charbon, a obtenu un mélange de carbure de calcium et de siliciure de calcium. La masse fondue contenait en outre du silicium libre et une notable quantité de siliciure de fer.

Enfin tout récemment, M. Jacobs (3) a indiqué la préparation au four électrique, par l'action du charbon sur un mélange de chaux et de silice, d'un siliciure rapidement décomposable par l'eau froide comme le carbure de calcium, avec production d'oxyde hydraté, de silice et d'hydrogène. Devant la contradiction de ces diverses expériences, nous avons été amenés à reprendre cette étude.

Nous rappellerons tout d'abord que l'un de nous a démontré que la chaux fondue en excès, en présence d'une petite quantité de silicium oxydait complètement ce métalloïde et le transformait en silicate (4).

Nous devons donc, dans ces expériences, nous placer autant que possible en présence d'un excès de silicium pour obtenir tout d'abord un produit de composition constante.

Préparation. — Nous chauffons au four électrique un mélange intime de 35 gr. d'oxyde de calcium pur et de 35 gr. de silicium pur, au moyen d'un courant de 600 ampères sous 60 volts. L'expérience se fait dans un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités. Il faut avoir soin d'introduire le tube de charbon contenant le mélange dans un four déjà chaud, et on doit le retirer dès que le produit est en fusion. Si, en effet, la masse fondue reste au

(1) WÖHLER. *Liebig's Annalen*, t. 125, p. 255; t. 127, p. 255.

(2) DE CHALMOT, *Am. chem. Journ.*, 1896, t. 18, p. 319.

(3) JACOBS, *British Association*, 1900, p. 699.

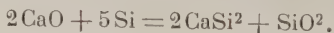
(4) H. MOISSAN, Sur quelques propriétés de la chaux fondue (*C. R.*, t. 134, p. 136).

contact du charbon du tube pendant un temps assez long, il se forme une notable quantité de carbure de calcium et finalement du siliciure de carbone. La préparation, du reste, est un peu délicate et doit être faite avec soin.

Dans tous nos essais, nous n'avons pas rencontré de carbosiliciure de calcium défini.

La masse fondue obtenue après l'expérience n'est pas homogène. Elle est entourée extérieurement d'une couche de carbure de calcium. En dessous se trouvent des stries blanches formées par un silicate cristallisé. Enfin, au milieu, on rencontre un culot brillant de siliciure de calcium mélangé de quantités variables de silicium. Dans une de nos préparations, il ne restait plus que 0,94 de silicium en excès.

La réduction se produit d'après l'égalité suivante :



La silice formée s'unit à l'excès de chaux. Et bien que nous n'employions que poids égaux de chaux et de silicium, comme le carbone du tube intervient et prend de la chaux pour former une couche extérieure de carbure de calcium, nous conservons au milieu de la masse fondue un léger excès de silicium. De plus, une partie de la chaux est volatilisée au moment de la réaction.

En attaquant par l'eau sucrée les stries blanches qui contiennent une faible quantité de carbure de calcium, on peut séparer des cristaux très petits de silicate de chaux.

Enfin, sous le microscope, il est facile de caractériser le siliciure de calcium, par la formation de cristaux jaunes de silicon, au contact d'une solution étendue d'acide chlorhydrique.

Nous avons eu soin dans nos différentes préparations de maintenir le silicium en excès : sans quoi il se produit un mélange de siliciures et de silicates de formules différentes, noyé dans un excès de carbure de calcium.

Pour démontrer l'influence de cet excès du métalloïde, dans la préparation, nous avons placé des morceaux de silicium au contact de carbure de calcium en fusion. Le silicium fond aussitôt, et lorsqu'une petite quantité de chaux a pénétré au milieu de ce silicium liquide, il s'est toujours formé du siliciure CaSi^2 .

Propriétés physiques. — Le siliciure de calcium ainsi préparé répond à la formule CaSi^2 . Il raye le verre avec facilité et possède environ la dureté du quartz. Dans les préparations qui nous ont donné de bons résultats, nous avons obtenu une masse friable au mortier d'agate, présentant une apparence métallique, et formée

de cristaux que nous n'avons pu déterminer. Ce sont des cristaux de couleur grisâtre, très brillants, ayant une densité de 2,5 environ. Ils sont insolubles dans l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine et l'ammoniac liquéfié.

Propriétés chimiques. — Ce siliciure de calcium chauffé dans l'hydrogène au rouge, ne fournit aucune réaction.

Il prend feu à froid dans le gaz fluor, produit du fluorure de silicium volatil, et du fluorure de calcium qui est en partie fondu par la chaleur de la réaction.

Le chlore ne l'attaque pas à froid; mais au rouge sombre, dans un courant de chlore sec, il devient rapidement incandescent en produisant du chlorure de calcium CaCl_2 et un chlorure de silicium. Le chlore employé dans cette réaction doit être bien exempt d'oxygène, si l'on veut éviter la formation de silice. Le brome et l'iode fournissent des réactions identiques.

Chauffé à l'air, le siliciure de calcium n'est attaqué que très superficiellement, et il faut avoir recours au chalumeau à gaz oxygène pour déterminer la combustion du siliciure avec incandescence, et formation de chaux et de silice. Même chauffé dans un courant d'oxygène pur, au rouge sombre, l'incandescence ne se produit pas, et l'attaque n'est que superficielle. Dans la vapeur de soufre au rouge, il n'y a pas de combinaison. Il en est de même dans l'hydrogène sulfuré, qui à 700° , ne réagit que superficiellement.

Chauffé au four électrique pendant 10 minutes, en présence de charbon de sucre, avec un courant de 800 ampères sous 60 volts, le siliciure de calcium est complètement transformé en carbure de calcium, et en siliciure de carbone.

Le cuivre fondu ne dissout que des traces de siliciure de calcium. L'aluminium en fusion le dissout au contraire avec facilité, mais il le décompose en fournissant du siliciure d'aluminium, qui, traité par l'acide chlorhydrique, dégage de l'hydrogène silicié spontanément inflammable.

En présence de la fonte en fusion, il se produit de même une décomposition du siliciure de calcium avec formation de siliciure de fer et de carborundum.

L'étude de l'action de l'eau était des plus intéressantes pour la comparaison de ce siliciure CaSi_2 avec le carbure de calcium CaC_2 .

Ce siliciure de calcium abandonné dans le laboratoire, dans des flacons ouverts, ne change pas d'aspect. En présence de l'air humide, il se délite avec une grande lenteur. Enfin, réduit en

poudre fine et mis au contact de l'eau, il ne s'altère que très lentement; sa décomposition exige plusieurs mois. Dans ces conditions il fournit de l'hydrogène dont la pureté a été vérifiée par une analyse eudiométrique, sans produire de silicium.

Il est attaqué lentement par l'acide azotique concentré ou fumant; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec un faible dégagement de gaz, en partie absorbé par un excès d'acide. Ces propriétés différencient notre siliciure de celui de Wöhler, indiquant nettement que notre composé possède une plus grande pureté. Le siliciure de calcium est attaqué lentement par l'acide azotique étendu avec dégagement d'hydrogène, sans formation de silicium.

La poudre de siliciure de calcium, au contact d'acide fluorhydrique à 50 0/0 devient incandescente. Il se dégage du fluorure de silicium, et il se produit du silicium de couleur jaune qui devient brun en présence d'un excès d'acide. Ce silicium est bientôt décomposé par un excès d'acide maintenu à 100°.

L'acide chlorhydrique gazeux ne réagit pas à froid. Mais au rouge, il décompose le siliciure de calcium avec incandescence et formation de chlorure de calcium et de chlorure de silicium. Une solution concentrée et froide d'acide chlorhydrique attaque ce siliciure avec dégagement d'un mélange d'hydrogène et d'hydrogène silicié, et formation du silicium de Wöhler.

Avec l'acide chlorhydrique étendu, la réaction est différente. Il se produit toujours du silicium, il se dégage de l'hydrogène, mais il n'y a pas de formation d'hydrogène silicié. Le corps jaune que l'on obtient dans cette réaction n'est sûrement pas un silico-acétylène, d'après les analyses que nous avons faites, analyses qui s'éloignent beaucoup de cette formule, et qui d'ailleurs ne présentent aucune concordance.

Avec l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique, les réactions sont analogues.

Les solutions alcalines et l'ammoniaque dissolvent avec facilité le siliciure de calcium pulvérisé, avec dégagement d'hydrogène. L'eau de chaux et l'eau de baryte le décomposent plus rapidement que l'eau pure.

Analyse. — L'analyse a été faite en traitant un poids déterminé de siliciure de calcium en petits fragments par l'acide fluorhydrique, d'abord à froid, puis à 100°. Lorsque le silicium formé tout d'abord a complètement disparu, on évapore à sec, puis on traite le résidu pendant 5 heures par un excès d'acide chlorhydrique concentré. Après filtration, on sépare et on pèse l'excès de sili-

cium non combiné. Dans le liquide filtré, le calcium est dosé par l'acide oxalique.

Pour vérifier nos premiers chiffres, nous avons attaqué un poids déterminé du même siliciure par un mélange de carbonates de sodium et de potassium additionné de nitrate de potassium. La silice et la chaux ont été ensuite séparées et dosées par les méthodes ordinaires. Les dosages du silicium et du calcium nous ont donné pour un certain nombre d'échantillons de siliciure de calcium préparés avec excès de silicium les chiffres suivants :

	1.	2.	3.	4.	5.	Théorie pour CaSi^2 .
Calcium.....	41.08	41.59	41.55	42.26	41.42	41.33
Silicium combiné.....	58.91	58.39	58.54	57.85	58.54	58.67
Silicium en excès.....	34.34	34.15	29.51	7.05	0.94	

En résumé, la chaux fondue, maintenue en fusion en présence d'un excès de silicium, fournit un composé de formule CaSi^2 , analogue au siliciure de Wöhler. Son action sur l'eau ne peut en rien être comparée à celle du carbure de calcium. L'eau est très lentement décomposée par ce siliciure avec dégagement d'hydrogène. L'acide chlorhydrique étendu l'attaque beaucoup plus rapidement ; il se dégage de l'hydrogène, mais il ne se forme pas d'hydrure de silicium solide.

N° 217. — Etude du siliciure de lithium ; par M. H. MOISSAN.

La découverte que nous avons faite, en collaboration avec M. Smiles, d'un nouvel hydrure de silicium liquide, spontanément inflammable à l'air, et de formule Si^2H^6 , permettait de prévoir l'existence d'une série de siliciures métalliques répondant à la même formule. Il était logique de penser à les préparer tout d'abord au moyen des métaux alcalins.

Lorsqu'on chauffe dans le vide un mélange de silicium pur amorphe ou cristallisé et d'un métal tel que le potassium ou le sodium, il se produit à la température d'ébullition du métal une très petite quantité de siliciure mais la séparation en est pénible, et cette réaction ne peut servir de procédé de préparation (1).

On réussit mieux avec le lithium, ainsi que nous allons le démontrer dans ce travail.

(1) H. MOISSAN et S. SMILES, Préparation et propriétés d'un nouvel hydrure de silicium (*C. R.*, t. 134, p. 569 ; ce *Bulletin*, p. 1190 et 1195).

Préparation du siliciure de lithium Si^2H^6 . — Nous avons placé dans une nacelle de nickel, en présence d'un excès de lithium, du silicium porphyrisé qui avait été obtenu par le procédé de M. Vigouroux (1). La nacelle métallique, disposée sur une lame de mica, est introduite dans un tube en acier qui peut être chauffé au moyen d'une petite grille à analyse. Une des extrémités de ce tube est fermée par une lame de verre au moyen de gomme laque fondue, et l'autre communique avec une trompe à mercure. Lorsque le vide est fait dans l'appareil, on élève lentement la température, l'attaque se produit avec tranquillité, et l'on maintient le vide pendant toute la durée de la préparation. On augmente ensuite lentement la température, et l'on ne doit atteindre le rouge sombre qu'après 2 ou trois heures. Lorsque l'appareil est refroidi, on retire la nacelle qui contient un mélange de lithium et de siliciure de lithium.

Nous avons essayé tout d'abord de séparer l'excès de lithium au moyen de l'ammoniac liquéfié par une méthode qui nous a déjà fourni des résultats intéressants. Le lithium produit en effet avec ce liquide un métal-ammonium (2), ainsi que nous l'avons démontré précédemment, et ce composé est soluble dans l'ammoniac. Mais cette méthode de préparation est longue et délicate à cause de la faible solubilité du lithium-ammonium.

Nous avons enlevé l'excès de lithium par distillation dans le vide. Pour que cette expérience réussisse, la température doit être maintenue pendant plusieurs heures au-dessus de 400° , afin que l'attaque soit aussi complète que possible, et au-dessous de 500° pour ne pas produire la dissociation du siliciure.

Dans ces conditions, on obtient à la fin de l'opération une distillation complète de l'excès de lithium, et il reste dans la nacelle une masse cristalline d'un bleu violet foncé et très hygroscopique.

Propriétés physiques. — Le siliciure de lithium se présente en petits cristaux brillants, d'un bleu indigo foncé qui, examinés au microscope, présentent une grande homogénéité. Sa densité prise dans l'essence de térébenthine est voisine de 1,12. Ce composé est dissociable dans le vide au-dessus de 600° . Il fournit alors des vapeurs de lithium et il abandonne du silicium amorphe.

Propriétés chimiques. — L'hydrogène au-dessous de 600° n'a pas d'action sur le siliciure de lithium. Au delà de cette tempéra-

(1) VIGOUROUX, *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 12, p. 5.

(2) H. MOISSAN, Préparation du lithium-ammonium (*C. R.*, t. 127).

ture la dissociation du siliciure se produit, il se dégage des vapeurs métalliques qui, par refroidissement fournissent de l'hydrure de lithium.

Dans une atmosphère de gaz fluor, le siliciure de lithium doit être très légèrement chauffé, pour réagir avec incandescence en produisant du fluorure de lithium fondu et du fluorure de silicium gazeux. La réaction est identique avec le chlore. Au contact de la vapeur de brome et de la vapeur d'iode, il faut atteindre le rouge sombre pour que la réaction se produise avec dégagement de chaleur et de lumière.

Le siliciure de lithium, légèrement chauffé sur une lame de platine en présence de l'air, brûle, fond et perce rapidement la lame de platine.

Chauffé dans un courant d'oxygène au rouge sombre, il brûle avec une lumière éblouissante et un grand dégagement de chaleur.

Avec le soufre fondu, il se produit avant l'ébullition de ce corps simple une incandescence très vive. Il se forme un polysulfure de lithium et du sulfure de silicium. Ce dernier composé est détruit par l'eau froide avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le sélénium en fusion attaque de même ce siliciure avec violence; il se fait un polyséléniure soluble dans l'eau. Le tellure réagit de même au rouge avec un grand dégagement de chaleur. Il ne se produit pas de tellurure attaquable par l'eau.

Le phosphore, légèrement chauffé avec ce siliciure, l'attaque avec incandescence. Au contraire, l'arsenic et l'antimoine s'y combinent au rouge sombre sans dégagement de lumière. On obtient, dans ces dernières réactions, des alliages cristallins qui sont attaqués lentement par l'eau froide.

Le siliciure de lithium possède en somme des propriétés réductrices très énergiques. Chauffé au rouge sombre avec du sesquioxyde de chrome il le décompose avec incandescence et fournit un alliage d'apparence métallique lentement décomposable par l'eau. Le sesquioxyde de fer sera réduit dans les mêmes conditions et produira un alliage brillant, agissant sur l'aiguille aimantée, ne décomposant pas l'eau froide, et très attaquable par les acides étendus. Le siliciure de lithium réduit de même les oxydes de manganèse; il décompose la chaux et n'a pas d'action sur l'alumine.

Si l'on vient à laisser tomber un fragment de siliciure de lithium sur de l'acide sulfurique monohydraté, le siliciure devient incandescent et court sur la surface du liquide comme un morceau de potassium sur l'eau. Le phénomène de réduction est très éner-

gique ; il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se produit un dépôt de soufre.

La même réaction faite en présence d'acide nitrique monohydraté devient explosible. Chaque parcelle de siliciure est instantanément portée à l'incandescence, et l'on voit se former dans l'acide un dépôt de silice tandis que des vapeurs de peroxyde d'azote se produisent en abondance.

Au contact d'une solution d'acide chlorhydrique, le siliciure de lithium devient incandescent ; mais la silice hydratée, qui entoure chaque fragment d'une couche blanche, limite en partie la réaction. Avec l'acide chlorhydrique étendu d'eau, le siliciure de lithium dégage avec rapidité un gaz spontanément inflammable. L'expérience est très belle lorsque l'on emploie une solution aqueuse saturée d'acide chlorhydrique à la température de 20°. Le gaz qui se produit prend feu à l'air, brûle avec une flamme très blanche et dépose du silicium amorphe.

L'action de l'eau a été étudiée avec soin. Lorsque l'on projette quelques parcelles de ce siliciure de lithium dans une petite quantité d'eau la décomposition est instantanée ; le liquide devient alcalin, contient de la silice en suspension, et il se dégage un gaz spontanément inflammable à l'air.

En résumé, l'action est très violente.

Pour modérer cette décomposition, nous avons placé au fond d'un tube à essai une petite quantité de siliciure que nous avons recouverte de glycérine. L'attaque ne se produit pas et le siliciure reste au fond du tube. On place alors de l'eau distillée au-dessus de cette glycérine sirupeuse, puis l'on retourne le tube dans un verre rempli d'eau. Dans ces conditions, l'attaque est beaucoup plus lente ; il se dégage un gaz qui, après lavage à l'eau, est analysé. Ce gaz est de l'hydrogène pur.

Toutes ces expériences qui, à première vue, paraissent contradictoires, s'expliquent très simplement. Lorsque la décomposition du siliciure de lithium est produite par une petite quantité d'eau ou par une solution acide, il se produit un mélange d'hydrogène et d'hydrogène silicié, contenant des vapeurs du composé Si^2H^6 , qui rendent le mélange spontanément inflammable. Au contraire la décomposition lente par l'eau, produisant tout d'abord de la lithine, de même que la décomposition en présence d'une solution alcaline, ne pourront pas donner de gaz spontanément inflammable puisque les hydrures de silicium SiH^4 et Si^2H^6 sont détruits par leur contact avec les alcalis. Dans ce cas il ne se dégagera que de l'hydrogène pur.

Nous décrivons encore une autre expérience qui nous a semblé curieuse. Nous avons démontré précédemment qu'une solution d'acide chlorhydrique dans l'eau décomposait le siliciure avec formation de gaz spontanément inflammable.

Ce gaz contenait donc des vapeurs du composé Si^2H^6 . Si nous faisons à froid une solution de gaz chlorhydrique dans l'éther sec, ce liquide n'a aucune action sur le siliciure de lithium. Au contraire, dès qu'il contiendra une petite quantité d'eau, l'action décomposante dont nous avons parlé précédemment se produira. Nous savons du reste, depuis longtemps, que la solution de l'acide chlorhydrique dans l'éther n'est pas comparable à sa solution dans l'eau. On peut dire que cette solution étherée ne contient point d'ions en liberté.

Analyse. — La décomposition du siliciure de lithium par l'eau ou les acides était trop violente pour nous permettre un procédé d'attaque régulier de ce composé. Nous avons alors utilisé l'action lente de la vapeur d'eau. A cet effet nous avons disposé un poids déterminé de ce siliciure dans une nacelle.

Cette nacelle a été placée dans une cloche courbe à analyse de gaz, dont la grande branche était maintenue horizontale. Une petite quantité d'eau maintenue solide à 50° se trouvait dans la partie courbe de la cloche. On faisait ensuite rapidement le vide dans cet appareil au moyen d'une trompe à mercure.

Enfin on laissait l'eau reprendre l'état liquide et on l'abandonnait à la température du laboratoire. Sa vapeur réagissait lentement sur le siliciure de lithium. Il se dégagait un gaz qui était recueilli, mesuré et analysé. Ce gaz était de l'hydrogène pur. Après 36 heures, lorsque tout dégagement de gaz avait cessé, on chauffait légèrement l'eau et, après quelques heures, on retirait la nacelle. Le siliciure était transformé en poussière blanche dans laquelle on dosait la lithine et la silice par les procédés connus. Nous avons ainsi les chiffres suivants :

	1.	2.	Théorie pour Si^2Li^6 .
Lithium.....	42.34	42.22	42.85
Silicium.....	57.50	57.40	57.14

**N° 218. — Les limites de combustibilité;
par MM. L. PELET et P. JOMINI.**

Si l'on place un combustible enflammé dans un espace clos contenant un volume d'air déterminé, on constate que l'extinction de la flamme ne tarde pas à se produire.

En analysant les produits de la combustion, on trouve suivant la nature du combustible employé qu'il reste des proportions très variables d'oxygène non combiné.

Dans les gaz résiduels on dose l'anhydride carbonique, l'oxygène et l'azote par différence; mais comme un certain nombre de combustibles contiennent de l'hydrogène, il se forme des quantités différentes de vapeur d'eau dont il est difficile de tenir compte à cause de la condensation partielle, cette condensation étant variable avec la température.

Pour tenir compte de la vapeur d'eau formée nous avons rapporté chaque résultat à la quantité d'azote contenu dans l'air de la cloche avant la combustion, soit à 79.2 0/0.

Nous posons donc :

$$\frac{\text{Azote dosé}}{79.2} = \frac{\text{oxygène dosé}}{x},$$

où x représente la teneur en oxygène rapporté à 100 cc. d'air. Nous désignerons cette valeur sous le nom d'*oxygène restant*.

La différence $(20,8-x)$ correspondra à la quantité d'oxygène transformé en CO^2 , H^2O ou SO^2 suivant la nature du combustible employé. Cette dernière valeur représentera l'*oxygène disparu*.

Voici comme exemple quelques résultats :

Combustibles.	Gaz dosés.			Oxygène disparu %.	Oxygène restant %.
	CO^2 %.	O %.	Az %.		
Bougies.....	4.2	14.4	81.4	6.68	14.12
Alcool.....	6.9	10.2	82.9	10.98	9.82
Hydrogène.....	0	2.2	87.8	19.00	1.80

L'oxygène restant et l'oxygène disparu correspondant à l'extinction de divers combustibles détermine ce nous appelons la *limite de combustibilité*.

Dans la présente étude nous avons cherché de quels facteurs dépendait la limite de combustibilité d'un certain nombre de corps combustibles. Pour cela le combustible enflammé était placé sous une cloche et les produits de la combustion étaient analysés après extinction.

La cloche était placée tantôt sur une cuve à eau, tantôt fixée et lutée sur un socle en bois ou une feuille de métal et nous prenions toutes les précautions pour éliminer les causes d'erreur. Les chiffres que nous indiquons représentent les moyennes de plusieurs analyses.

Les corps simples ci-dessous nous ont donné les résultats suivants dans une cloche de 12 litres :

	O disparu %.	O restant %
Soufre brûlant dans un godet de 5 cm. de diam..	8.24	12.56
Charbon de bois dur.....	17.43	3.37
Hydrogène, flamme de 5 cm.....	19.00	1.80
Magnésium.....	19.07	1.73
Phosphore jaune.....	20.15	0.65

Dans ces essais, nous avons fait les remarques suivantes :

1° Il était nécessaire de fondre le soufre au préalable afin d'obtenir des résultats constants; après l'extinction, il se produisait un léger sublimé de soufre qui se déposait sous forme d'une fine poussière sur les parois de la cloche;

2° Le charbon en ignition était placé sur une grille, le moment où se produisait l'extinction variait facilement, il était difficile d'obtenir des résultats constants. La valeur de l'oxygène disparu comprend dans ce cas 1-2 0/0 d'oxyde de carbone formé à côté de l'anhydride carbonique;

3° Quant à l'hydrogène, sa flamme s'élargissait et diminuait de longueur au fur et à mesure que l'on s'approchait du point d'extinction;

4° Dans la cloche où brûlait le magnésium on sentait une légère odeur d'ammoniaque; cette substance est probablement due à la décomposition par la vapeur d'eau d'un peu d'azoture de magnésium. Ce dernier corps pouvant se former en petite quantité entre l'azote et le magnésium grâce à la haute température de la réaction.

5° Par combustion vive le phosphore jaune laisse un faible résidu d'oxygène non combiné. Si le dosage des gaz résiduels était exécuté quelques heures après la combustion, on constatait alors la disparition complète du résidu d'oxygène, le phosphore restant dans la cloche après extinction absorbant les dernières traces de ce gaz.

En opérant de la même façon avec quelques composés carbonés dans une cloche de 7 litres nous trouvons :

	O disparu %.	O restant %.
Pétrole, lampe à mèche de 65 mm.....	6.22	14.58
Bougies de 18 mm.....	6.68	14.12
Térébenthine.....	8.82	11.98
Camphre.....	9.42	11.38
Naphtalène.....	10,10	10,70

	O disparu %.	O restant %.
Alcool éthylique à 95°.....	10.98	9.82
Alcool méthylique.....	11.33	9.47
Benzène.....	12.28	8.52
Acétylène.....	13.86	6.94
Gaz d'éclairage.....	14.68	6.12
Ether.....	14.94	5.86
Sulfure de carbone.....	15.63	5.17

La combustion s'opérait dans des conditions déterminées; les combustibles, à l'exception des bougies et du pétrole, étaient placés dans un godet de 5 cm. de diamètre, de façon à obtenir une égale surface en combustion.

Ces résultats montrent que la limite de combustibilité varie dans des proportions très notables avec la nature du corps.

Afin de chercher la cause de ces variations nous avons déterminé la température des flammes de quelques combustibles avec des fils formés d'un alliage de platine et d'or à différentes teneurs. Ces mesures ne sont qu'approximatives, mais nous avons pu obtenir la série suivante en partant du corps dont la flamme est la plus froide à celui dont la flamme est la plus chaude :

1° Pétrole; 2° bougies; 3° soufre; 4° alcool; 5° benzène;
6° gaz d'éclairage; 7° charbon; 8° hydrogène; 9° phosphore.

Nous pouvons donc admettre que plus la température de la flamme est élevée, plus la limite de combustibilité se rapprochera de 20.8 0/0 d'oxygène disparu.

D'autre part, en examinant la série des corps composés (qui sont tous des composés du carbone) nous trouvons que les corps dont la limite de combustibilité est moins élevée (pétrole, stéarine, térébenthine, camphre) sont ceux qui se volatilisent le plus difficilement, tandis que les composés gazeux ou très facilement volatils (gaz d'éclairage, acétylène, éther, sulfure de carbone) ont au contraire une limite de combustibilité plus élevée.

Quand on étudie l'extinction de quelques flammes dans des espaces clos de différents volumes on constate qu'au fur et à mesure que le volume augmente la limite de combustibilité s'abaisse.

Dans le tableau ci-dessous nous indiquerons la valeur de l'oxygène disparu pour quelques corps dans des espaces clos de 0.7 à 1250 litres.

Volumes.....	0.7	2	7	12	60	1250 ^{lit}
Bougies de 18 mm.....	8.77	7.12	6.68	5.24	4.50	4.19
Pétrole, lampe à mèche de 65 mm.....	"	7.12	6.22	5.98	4.80	4.66
Soufre.....	11.10	8.30	8.42	8.24	7.88	4.26
Benzène.....	13.29	12.70	12.28	8.45	7.06	5.50
Alcool.....	13.33	12.19	10.98	9.50	7.71	7.18
Acétylène.....	15.35	14.89	13.86	12.98	11.64	"

Dans ces essais, le volume n'est que la cause extérieure des différences constatées, leur cause vraie est encore une question de température. En effet, en partant de la quantité d'oxygène disparu, il est facile de déterminer la quantité de combustible brûlé et par conséquent la chaleur dégagée en calories dans chaque volume. Ce calcul montre que le nombre des calories reçues par litre d'air est plus grand dans les cloches de petit volume que dans les espaces clos de grandes dimensions.

De plus nous avons noté l'élévation de température produite par 3 bougies brûlant jusqu'à extinction dans des cloches de différents volumes :

Espaces clos.	Élévation de la température.
0 ^{lit} , 7	15°
2 litres	7
7 —	3
12 —	2,3
1250 —	2,2

Nous pouvons donc admettre que l'échauffement de l'air plus considérable dans les volumes de faibles dimensions, a pour effet d'élever la limite de combustibilité.

Il doit nécessairement résulter de cette déduction que, si dans une petite cloche on fait brûler un combustible avec une plus grande flamme, on élèvera la limite de combustibilité. Afin de vérifier ce point nous avons brûlé successivement sous une même cloche du soufre fondu dans des godets de diamètres croissants.

La limite de combustibilité était plus élevée dans le cas où la surface du soufre était plus grande. Enfin l'on peut admettre que lorsque la flamme aura un volume maximum par rapport à la cloche, la combustion de l'oxygène sera complète. Nous n'avons pas pu faire d'essais de ce genre, mais l'un de nous a rencontré un cas analogue dans des chauffe-bains à gaz dans lesquels, lorsque les brûleurs débitent des quantités croissantes de gaz, on constate la diminution et enfin la disparition complète de l'oxygène dans

les produits de la combustion. Nous en avons conclu que plus la quantité de combustible gazeux introduite dans la flamme pendant l'unité de temps est grande plus la limite de combustibilité est élevée. Nous avons vérifié cette règle en brûlant, sous une cloche de 7 litres, de l'alcool plus ou moins dilué d'eau; en ajoutant à l'alcool pur 0 à 60 0/0 d'eau on diminuait graduellement sa volatilité et la limite de combustibilité a été abaissée de 10.98 à 5.92 d'oxygène disparu.

Dans des espaces clos de grandes dimensions la limite de combustibilité semble tendre vers une constante; on peut donc supposer que dans un volume d'air infini (air libre) la limite de combustibilité sera la même quelle que soit la grandeur de la flamme.

En résumé, nous pouvons admettre qu'en faisant brûler un combustible quelconque dans un volume d'air déterminé, l'extinction de la flamme, c'est-à-dire la limite de combustibilité est fonction :

- a) De la nature du corps;
- b) De la température de la flamme;
- c) De la quantité de combustible gazeux introduite dans la flamme pendant l'unité de temps (volatilisation, grandeur de la flamme);
- d) De la température de l'air ambiant.

Les trois premiers facteurs sous lettre *a* à *c* dépendent forcément les uns des autres, en effet la quantité de combustible gazeux introduite dans la flamme pendant l'unité de temps est en relation directe avec la température de la flamme et la nature du corps.

(Université de Lausanne, laboratoire de chimie industrielle.)

**N° 249. — Sur la solubilité
de la paraformaldéhyde dans les solutions de sulfite de soude;
par MM. A. et L. LUMIÈRE et SEYEWETZ.**

La formaldéhyde qui est utilisée dans le but d'insolubiliser la gélatine présente quelques inconvénients qui ont fait obstacle à la vulgarisation de son emploi; ce produit est, en effet, livré au commerce sous forme de solutions à titres variables suivant les fabricants et renfermant des impuretés telles que l'alcool méthylique, l'acide formique, etc.

Nous avons pensé que le trioxyméthylène ou paraformaldéhyde $(\text{H}.\text{CHO})^3$, en raison de la constance de sa composition, offrirait

un moyen pratique d'utiliser la formaldéhyde si l'on pouvait le dissoudre dans l'eau.

Ce sont ces considérations qui nous ont amené à étudier la solubilité du trioxyméthylène dans diverses solutions salines.

Nous avons d'abord remarqué que cette substance, qui est soluble dans les alcalis caustiques, les carbonates alcalins et les corps jouant le rôle d'alcali (phosphate tribasique de soude), se dissout également dans les solutions de sulfite de soude.

Si les dissolutions faites dans les alcalis ou leurs succédanés présentent peu d'intérêt en raison de leur causticité, il n'en est pas de même de celles que l'on obtient à l'aide du sulfite de soude, ces dernières paraissent conserver toutes les propriétés intéressantes des solutions aqueuses de formaldéhyde.

Les expériences qui vont être rapportées ont été instituées dans le but de fixer les points suivants :

A. Nous nous sommes proposé de déterminer la solubilité de la paraformaldéhyde dans les solutions de sulfite de soude de diverses concentrations.

B. Nous avons ensuite recherché la solubilité dans l'eau du trioxyméthylène et du sulfite alcalin mélangés à l'état de poudre et en proportions variables.

C. Enfin, nous avons étudié ces solutions au point de vue des modifications chimiques qui ont pu résulter du mélange des substances qui nous occupent.

A. — On a fait dissoudre du sulfite de soude anhydre dans l'eau à 5, 10, 15, 20, 25 et 28 0/0 (solution saturée à 15°) et l'on a déterminé la solubilité du trioxyméthylène dans ces diverses liqueurs.

Voici les résultats trouvés :

Quantité de sulfite de soude anhydre dissous dans 100 cc. d'eau.	Poids de trioxyméthylène dissous dans 100 cc. de solution.
5	22
10	24
20	26
25	27
28 (sol. sat. à 20°).	27

B. — D'autre part on a fait des mélanges en proportions variables de trioxyméthylène et de sulfite de soude anhydre et l'on a déterminé leur solubilité dans l'eau.

Voici les résultats trouvés :

100 PARTIES DU MÉLANGE RENFERMENT :			POIDS de mélange pouvant être dissous dans 100 cc. d'eau.	POIDS de sulfite dissous dans 100 cc. d'eau.	POIDS de trioxy- méthylène dissous dans 100 cc. d'eau.
1 p. sulfite de soude anhydre et 99 p. trioxyméthylène.			1 ^{er} renfermant.		
3	—	97	3	0,01	0,99
5	—	95	15	0,15	4,85
10	—	90	18	0,75	14,25
15	—	85	22	1,8	16,2
20	—	80	27	3,30	18,70
30	—	70	35	5,4	21,6
40	—	60	42	10,50	24,50
50	—	50	54	16,8	25,2
60	—	40	73	27	27
70	—	30	76	43,8	29,2
75	—	25	74	53,2	22,8
80	—	20	60	55,5	18,5
85	—	15	48	48	12
90	—	10	40	40,8	7,2
95	—	5	35	36	4
				33,25	1,75

C. — Nous avons recherché si le trioxyméthylène et le sulfite alcalin forment entre eux une véritable combinaison définie, ou si ce dernier réactif produit simplement la dépolymérisation de la paraformaldéhyde.

Le fait que la solubilité dans l'eau n'est pas proportionnelle à la quantité de sulfite dissous semblerait indiquer qu'il ne s'agit probablement pas d'une combinaison. En outre, l'évaporation des solutions ne fournit pas de composé défini, mais le sulfite initial se dépose en retenant un peu de formaldéhyde que l'on peut chasser à peu près complètement par un chauffage prolongé au bain-marie.

Pour s'assurer qu'il s'agit bien d'une simple dépolymérisation, nous avons évaporé au bain-marie d'une part 100 cc. d'une solution à 15 0/0 d'un mélange de 95 cc. de trioxyméthylène et 5 cc. de sulfite; et d'autre part un poids correspondant 13 gr. de trioxyméthylène en suspension dans 100 cc. d'eau.

La première solution ne donne comme résidu que des traces de formol et le poids de sulfite anhydre employé; tandis que la deuxième donne environ 3 gr. de trioxyméthylène sec.

L'examen des tableaux montre que la solubilité du trioxyméthylène augmente très rapidement avec la teneur en sulfite de soude et qu'il suffit déjà d'atteindre la teneur de 5 0/0 en sulfite pour approcher du maximum de solubilité de la paraformaldéhyde.

Le maximum de solubilité correspond à un mélange renfermant

environ 60 parties de sulfite pour 40 de trioxyméthylène. Avec ces proportions les solutions obtenues renferment environ 29 0/0 de paraformaldéhyde et 45 0/0 de sulfite.

Un fait curieux est à remarquer également lorsqu'on étudie la solubilité de ces mélanges; on peut constater que la solubilité du sulfite de soude anhydre se trouve augmentée notablement par la présence du trioxyméthylène. C'est ainsi que l'on peut dissoudre jusqu'à 55 gr. de sulfite anhydre dans 100 gr. d'eau si l'on a soin d'ajouter 25 gr. environ de paraformaldéhyde; ce qui correspond sensiblement au double de la solubilité normale (28 gr.).

Nous remarquerons, en outre, que la quantité maximum des deux substances solides que l'on peut dissoudre de façon à avoir une liqueur aussi concentrée que possible correspond à un mélange renfermant 70 parties de sulfite pour 30 de trioxyméthylène; la solution renferme alors 76 0/0 de substance dissoute, soit environ 53 de sulfite et 23 de paraformaldéhyde.

Dans ce dernier cas, si l'on calcule les poids moléculaires du sulfite de soude et du trioxyméthylène, on voit que le rapport de 70 à 30 correspond à peu près au rapport des poids d'une molécule de sulfite pour 2 molécules de H-CHO.

Cette remarque pourrait faire supposer qu'il se forme une combinaison moléculaire des deux corps, combinaison qui ne pourrait être isolée à cause de son instabilité.

Conclusions. — 1° Le trioxyméthylène est soluble dans les solutions de sulfite de soude;

2° Le maximum de solubilité de la paraformaldéhyde est atteint lorsque son mélange avec le sulfite de soude anhydre renferme 30 à 60 0/0 de ce dernier. On peut alors obtenir des liqueurs contenant de 25 à 29 0/0 de trioxyméthylène.

3° La présence de la paraformaldéhyde en quantité suffisante (25 0/0) permet d'augmenter la solubilité du sulfite de soude et de dissoudre jusqu'à 55 0/0 environ de cette substance dans l'eau: la liqueur contient alors 74 0/0 de matière solide.

N° 220. — Sur quelques propriétés des composés de la forme



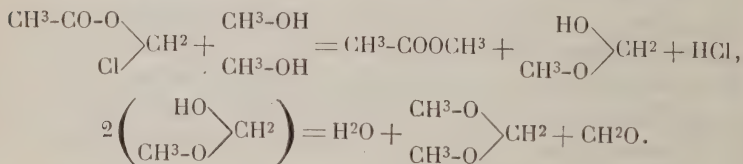
par **M. Marcel DESCUDÉ.**

Action des alcools sur le chloroacétate de méthylène.

Alcool méthylique. — Le chloroacétate de méthylène se dissout dans les alcools et ne semble pas réagir à la température ordinaire,

néanmoins il y a réaction et celle-ci devient très vive si l'on fait intervenir l'action de la chaleur.

Si dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux on chauffe doucement un mélange de deux molécules d'alcool méthylique pour une molécule de chloroacétate, on constate que, dès 50°, une vive ébullition se produit, entraînant en masse le liquide dans le réfrigérant. On éteint le feu et, après refroidissement, on constate que le ballon n'a pas sensiblement diminué de poids. Le liquide, qui fume abondamment, s'est séparé en deux couches que l'on décante et distille séparément. La couche la plus dense (35 gr.) donne 25 gr. de liquide passant de 42 à 47°, en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Le thermomètre ne dépasse pas cette température bien que l'on ait porté le bain-marie à l'ébullition, et l'on obtient, comme résidu, de l'eau tenant un peu d'acide chlorhydrique en dissolution. La couche supérieure (40 gr.) étant traitée de la même façon donne 30 gr. de liquide entre 45 et 57°. Le résidu est du chloroacétate inattaqué. En mélangeant les liquides provenant de ces deux opérations et rectifiant, après un long contact sur le carbonate de potassium, on obtient deux produits, tous deux plus légers que l'eau dans laquelle ils sont assez solubles, bouillant, le premier à 42° et le second à 57°; ils ne renferment pas de chlore. Ce sont : 1° le *diméthylformal*; 2° l'*acétate de méthyle*. Il y a eu en même temps formation d'eau et de HCl :



Le voisinage du *chlore* enlève de la stabilité au groupement $\text{CH}^3\text{-COO-CH}^2$, car si l'on opère, dans les mêmes conditions, sur le diacétate $\left(\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{-COO} \diagup \\ \text{CH}^3\text{-COO} \diagdown \end{array} \text{CH}^2 \right)$, l'alcool n'entre plus en réaction qu'avec une extrême lenteur.

Alcool éthylique. — Les mêmes faits s'observent avec cet alcool; mais le voisinage des points d'ébullition du diéthylformal et de l'acétate d'éthyle rend difficile la séparation de ces deux produits. Au contraire, avec l'alcool homologue suivant, cette séparation est facile, le dipropylformal bouillant vers 136° et l'acétate de propyle vers 101°. J'ai donc repris l'expérience avec cet alcool et les résultats, très nets, ont été conformes à ceux précédemment observés.

Alcool propylique. — On a mélangé 200 gr. d'alcool propylique et 120° de chloroacétate de méthylène. On a chauffé, au reflux, au bain-marie, et dès 80° une ébullition tumultueuse s'est produite; en même temps il s'est dégagé d'abondantes fumées d'acide chlorhydrique. On a porté peu à peu le bain-marie à l'ébullition et on a arrêté l'opération au bout de quatre heures, lorsque le dégagement d'HCl a cessé. On a versé le tout dans un grand excès d'eau pour dissoudre l'alcool. Le chloroacétate d'où l'on est parti était plus lourd que l'eau tandis que le produit de la réaction vient surnager. On décante et on sèche sur du carbonate de potassium. On obtient ainsi 270 gr. de liquide neutre, d'odeur suave, plus léger que l'eau, dans laquelle il est peu soluble, et qui est constitué par un mélange de dipropylformal et d'acétate de propyle. La séparation de ces deux produits est d'ailleurs très facile; deux ou trois rectifications y suffisent.

Si l'on opérait sur des homologues encore plus carbonés, la netteté de la réaction irait encore en s'accroissant, de sorte que, on a là un procédé commode et rapide pour préparer avec de bons rendements les termes élevés de la série de formule : $\begin{matrix} \text{R-O} \\ \text{R-O} \end{matrix} > \text{CH}_2$, en même temps que les éthers sels correspondants : $\text{CH}^3\text{-COOR}$.

Je n'ai pas étudié l'action sur les autres alcools de la série grasse, car les formals correspondants ont tous été préparés par MM. Trillat et Cambier, à l'aide de leur méthode au perchlorure de fer. Mais il n'en est pas de même dans la série aromatique, et j'ai pu obtenir très facilement le *dibenzylformal* $\begin{matrix} \text{C}^6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O} \\ \text{C}^6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O} \end{matrix} > \text{CH}_2$ en faisant agir l'alcool benzylique sur le chloroacétate de méthylène, et opérant comme précédemment. Lorsque la réaction est terminée, on distille dans le vide. On chauffe au bain d'huile à 150°, et on recueille ainsi un mélange d'alcool benzylique et d'acétate de benzyle qu'il est impossible de séparer par distillation, ces deux corps ayant sensiblement le même point d'ébullition. Lorsque la distillation s'arrête, on change de récipient et on chauffe plus fort. La distillation ne reprend que lorsque la température du bain d'huile atteint 210°. Le thermomètre intérieur monte alors brusquement à 188° et se maintient entre 188 et 190° pendant toute la durée de la distillation qui marche rapidement (Pression : 13 mm.).

Le produit obtenu est le *dibenzylformal* ainsi que le montre l'analyse. Trouvé : H, 6.93 et 7.03; C, 77.04 et 76.93 — calculé : H, 7.01; C, 78.94.

Le poids moléculaire déterminé par la cryoscopie a été trouvé égal à 217-, au lieu de 228 qu'exigerait la théorie :

Expérience.

Poids de matière dans 100 gr. d'acide acétique.....	4,647
Abaissement, C.....	0°835

D'où :
$$M = \frac{39 \times 4,647}{0,835} = 217.$$

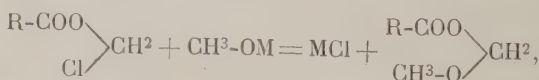
Propriétés. — Le dibenzylformal est un liquide incolore, légèrement visqueux, d'odeur agréable de fruits. Il est insoluble dans l'eau et plus lourd qu'elle. Sa densité à 23° est = 1.046. Comme pour les formals de la série grasse (sauf les deux premiers), son point d'ébullition (280° sous la pression ordinaire, avec une légère décomposition) est notablement supérieur à celui de l'acétate correspondant, et sa densité légèrement inférieure. Comme eux aussi, il est décomposé par les acides minéraux en donnant lieu à un dégagement d'aldéhyde formique.

L'action de l'acide sulfurique est particulièrement sensible. Une trace de dibenzylformal mis en présence d'acide sulfurique concentré, donne lieu à une coloration rouge sang très intense, en même temps qu'il se forme une pellicule solide insoluble dans tous les dissolvants.

On voit que cette action des alcools sur le chloroacétate de méthylène semble être générale et elle pourra servir à la préparation de certains composés encore inconnus.

Action des alcoolates alcalins sur le chloroacétate de méthylène

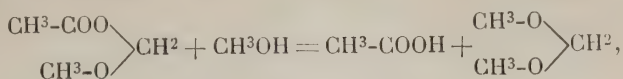
Les alcoolates alcalins réagissent avec une extrême énergie sur le chloroacétate de méthylène en donnant lieu à un abondant dépôt de chlorure alcalin. Je pensais que la réaction se serait produite suivant la formule :



et, en opérant avec le méthylate de sodium, j'espérais obtenir le dérivé : $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-COO} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{-O} \end{array} \text{CH}_2$ découvert par M. Friedel (1) ; or il n'en a rien été. Cela tient à l'action secondaire due à l'alcool, au sein du-

(1) *Comptes rendus*, t. 84, p. 247.

quel on opère, et qui, outre la réaction étudiée plus haut, donne encore lieu à la suivante :



de sorte que, à côté du chlorure de sodium, on obtient un mélange d'alcool méthylique, d'acétate de méthyle, et de diméthylformal.

Chlorobenzoate et dibenzoate de méthylène. — On a essayé l'action des alcools et des alcoolates alcalins sur le chlorobenzoate et le dibenzoate de méthylène ; avec les alcools, la réaction est nulle dans le second cas, et excessivement lente dans le premier. Elle se fait dans le même sens que précédemment, c'est-à-dire qu'on obtient : de l'acide chlorhydrique, du benzoate du radical alcoolique, ainsi que le formal correspondant à ce radical. Enfin, avec les alcoolates alcalins, la réaction très vive, donne encore lieu aux mêmes produits par suite de décompositions dont nous avons indiqué plus haut le mécanisme.

N° 221. — Sur les hyposulfites des amines aromatiques ; par M. A. WAHL.

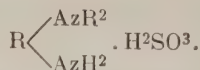
J'ai constaté que si l'on mélange des solutions refroidies de chlorhydrate d'aniline et d'hyposulfite de sodium, il se forme, à condition de ne pas opérer en milieu trop étendu, un volumineux précipité blanc qui recristallisé dans l'eau possède la composition d'un hyposulfite normal d'aniline $(\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2)^2 \cdot \text{H}^2\text{S}^2\text{O}^3$.

Le seul composé de ce genre qui se trouve décrit dans la littérature chimique est l'hyposulfite de paraphénylènediamine obtenu par Bernthsen (1) dans des conditions analogues.

La grande stabilité de ces produits à l'état solide, ainsi que la facilité avec laquelle ils cristallisent m'ont engagé à rechercher si d'autres amines aromatiques sont susceptibles de former des hyposulfites. Les monamines primaires que j'ai examinées : aniline, ortho, méta et paratoluidine, α et β -naphtylamines fournissent des sels bien cristallisés. Si l'on ajoute de l'hyposulfite de sodium à une solution du chlorhydrate d'une amine secondaire ou tertiaire (monométhyl ou diméthylaniline) il se dégage de l'acide sulfureux en même temps qu'il se précipite du soufre et que l'amine se rassemble à la surface au bout d'un temps plus ou moins long.

(1) BERNTHSEN, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 241, p. 62.

Si dans la molécule d'une amine tertiaire on introduit un groupe amidé, comme dans la para-amidodiméthylaniline la faculté de former un hyposulfite réapparaît, mais dans ce cas le sel répond à la formule générale



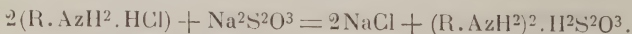
des hyposulfites des diamines.

I. — MONAMINES.

Hyposulfite d'aniline. — 19 gr. d'aniline sont dissous dans la quantité strictement nécessaire d'acide chlorhydrique concentré, on étend avec 50 cc. d'eau, puis quand le liquide a pris la température ordinaire on ajoute 55 cc. d'une dissolution d'hyposulfite de sodium à 50 0/0. Il se précipite immédiatement des cristaux blancs et au bout de peu de temps le tout s'est pris en masse; on essore, presse et redissout dans l'eau à 30-40° C. Le liquide filtré et refroidi rapidement laisse déposer l'hyposulfite d'aniline en feuillets blancs.

Analyse. Trouvé: C, 48.13 et 48.25; H, 5.04 et 5.16; Az, 9.35; S, 21.08 — calculé: C, 48.00; H, 5.33; Az, 9.33; S, 21.33.

Les autres sels se préparent de la même manière, par double décomposition entre 2 molécules du chlorhydrate de l'amine et 1 molécule d'hyposulfite de sodium.



Hyposulfites de toluidines: Orthotoluidine. — L'hyposulfite cristallise en longues aiguilles incolores renfermant d'après l'analyse 1 mol. d'H²O. Le dosage direct de l'eau est impossible parce que la chaleur décompose le produit.

Analyse. — Trouvé: C, 48.17 et 48.80; H, 6.34 et 6.56; Az, 7.76; S, 18.63 — calculé: pour (CH³.C⁶H⁴.AzH²)².H²S²O³+H²O: C, 48.55, H, 6.35; Az, 8.09; S, 18.49.

Métatoluidine. — Cristallise en feuillets blancs.

Analyse. — Trouvé: C, 51.05; H, 6.03; Az, 8.80 — calculé: C, 51.21; H, 6.09; Az, 8.53.

Paratoluidine. — L'hyposulfite forme de beaux prismes incolores.

Analyse. — Trouvé: C, 51.00; H, 6.08; Az, 8.46; S, 19.51 — calculé: C, 51.21; H, 6.09; Az, 8.53; S, 20.30.

Naphtylamines. — Vu le peu de solubilité des hyposulfites de ces amines on les prépare en solution très diluée (environ 1 0/0).

L'hyposulfite se précipite il suffit de le laver à l'eau pour l'avoir pur.

α-Naphtylamine. — Poudre cristalline blanche très peu soluble dans l'eau.

Analyse. — Trouvé : Az 0/0, 6.91 — calculé : 7.00.

β-Naphtylamine.

Analyse. — Trouvé : C, 59.75; H, 5.23; Az, 6.63 — calculé : C, 60.00; H, 5.00; Az, 7.00.

II. — DIAMINES.

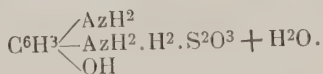
Benzidine. — L'hyposulfite de benzidine est à peine soluble dans l'eau, et forme une poudre cristalline blanche.

Analyse. — Az 0/0, 9.18; théorie, 9.39.

Diméthylparaphénylènediamine. — Il est nécessaire afin de préparer l'hyposulfite d'opérer en solution concentrée et au sein d'un mélange réfrigérant. On obtient des paillettes blanches solubles dans l'eau.

Analyse. — C, 38.25; H, 5.28; Az, 11.15 — calculé : C, 38.40; H, 5.60; Az, 11.20.

Diamidophénol 1.2.4. (1). — L'hyposulfite forme de gros cristaux incolores, très stables, dont la composition répond à



Analyse. — C, 28.59; H, 4.67 — théorie : C, 28.12; H, 4.68.

Propriétés des hyposulfites. — Les hyposulfites des amines aromatiques constituent des sels pour la plupart très bien cristallisés, et possédant à l'état solide une très grande stabilité. Plusieurs échantillons, notamment les hyposulfites d'aniline et de toluidine o. et p. se sont conservés depuis 2 ans 1/2 sans altération. Le chlorhydrate d'aniline n'aurait pas manqué de noircir pendant cette durée.

Les hyposulfites sont en général moins solubles que les chlorhydrates, quelques-uns comme ceux de naphtylamines, et de ben-

(1) Le chlorhydrate de diamidophénol m'a été gracieusement offert par MM. Lumière à qui j'adresse mes sincères remerciements.

zidine sont très peu solubles dans l'eau. Les solutions aqueuses ont une réaction acide très nette et se décomposent rapidement à chaud, même avant l'ébullition, tandis que les sels solides chauffés commencent par fondre et se décomposent à des températures plus élevées, en donnant de l'eau, de l'acide sulfureux et l'amine dont ils dérivent



Dans certains cas, il se dégage aussi de l'hydrogène sulfuré vers la fin; ceci est dû à l'action ultérieure du soufre sur l'amine. Ainsi dans le cas de l'hyposulfite de diméthylparaphénylènediamine, et de paraphénylènediamine il se forme des produits noirs résultant sans doute de l'action du soufre sur ces amines mises en liberté.

Action de l'hyposulfite de sodium sur le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline.

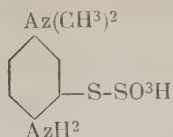
Voulant terminer cette étude sur un dérivé de substitution d'une amine tertiaire, j'ai choisi la nitrosodiméthylaniline parce que la réaction de l'hyposulfite de sodium sur ce dérivé nitrosé joue un rôle très important dans la fabrication du bleu méthylène. J'ai fait réagir ces deux substances dans les conditions suivantes :

On met en suspension 37 gr. de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline dans 200 cc. d'eau froide, on en fait un mélange homogène puis on y ajoute 60 cc. d'hyposulfite de sodium à 50 0/0. Le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline se dissout peu à peu, et le liquide prend une teinte foncée puis il se dépose des feuillets cristallisés verts et le liquide se prend en masse. On agite de temps en temps et laisse en contact pendant 24 heures. On essore, presse et sèche le précipité dans le vide; lorsqu'il est sec on l'épuise au benzène qui laisse un précipité noir insoluble.

Le benzène évaporé abandonne des cristaux verts de nitrosodiméthylaniline (base libre) f. à 85°. (La quantité ainsi récupérée est de 14 à 15 gr.). Le précipité noir insoluble dans le benzène est lavé à l'acide acétique dilué qui enlève des parties très colorées, puis dissous dans le carbonate de sodium concentré. La solution filtrée, acidulée par l'acide acétique laisse déposer des cristaux gris, très lourds que l'on purifie en renouvelant le même traitement et finalement en les faisant recristalliser dans l'eau bouillante d'où ils se déposent presque blancs. Le rendement est faible (environ 15 0/0).

Les propriétés de ces cristaux ainsi que l'analyse indiquent

qu'ils constituent l'acide *diméthylparaphénylènediamine-thiosulfonique*



déjà obtenu par Bernthsen en oxydant au moyen du bichromate un mélange de diméthylparaphénylènediamine et d'hyposulfite de sodium (1).

Analyse. — Trouvé : C, 38.41 ; H, 5.02 ; Az, 11.19 ; S, 26.7 — théorie pour $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{S}^2\text{O}^3$: C, 38.70 ; H, 4.83 ; Az, 11.30 ; S, 25.8.

L'acide thiosulfonique est peu soluble dans l'eau froide, plus sol. à chaud, ses solutions se colorent en rouge par FeCl^3 il fond à 200° en se décomposant.

Il a été identifié à un échantillon préparé par la méthode de Bernthsen, il donne comme celui-ci du bleu méthylène quand on l'oxyde en présence de diméthylaniline et qu'on fait bouillir l'andamine ainsi obtenue avec un acide étendu.

L'acide diméthylparaphénylènediamine thiosulfonique se dissout dans les alcalis en formant des sels extrêmement solubles. J'ai isolé un *sel de potassium* en ajoutant l'acide solide à une solution concentrée de carbonate de potassium le sel cristallisé est purifié par recrist. dans l'alcool aqueux. Il constitue des feuillets brillants légèrement gris qui séchés dans le vide renferment 1 mol. d'eau de cristallisation.

Analyse. — K trouvé, 13.14 (Théorie pour $\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{S}^2\text{O}^3\text{K}$, 13.64 ; $+\text{H}^2\text{O}$, 12.83) — dosage direct de l'eau dans le vide à 100° : — H^2O , 6.14 (théorie, 5.92).

La formation d'acide thiosulfonique par l'action de l'hyposulfite de sodium sur le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline à froid n'a pas été, à ma connaissance signalée jusqu'ici. J'ai fait varier les conditions de l'expérience dans le but d'augmenter le rendement mais jusqu'ici je n'ai pas réussi. La quantité d'acide thiosulfonique obtenue ne répond pas à la quantité de nitrosodiméthylaniline qui disparaît, il doit donc se former des produits secondaires dont je n'ai pas eu le temps de m'occuper jusqu'ici.

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 241, p. 50.

N° 222. — Sur la constitution des aloïnes;
par M. E. LÉGER.

J'ai déjà rappelé (1) comment, à la suite des travaux de divers auteurs, on était arrivé à considérer les aloïnes comme des dérivés de l'anthraquinone. M. Tschirch (2) a même proposé pour la barbaloine une formule de constitution, mais celle-ci est forcément inexacte car elle ne tient pas compte d'une propriété que j'ai récemment observée chez les aloïnes et dont il sera question dans cette note : je veux parler du pouvoir rotatoire. Il est juste d'ajouter que M. Tschirch n'a proposé sa formule qu'à titre *provisoire*. Dans une note parue au *Bulletin* (4), j'ai montré que la barbaloine et l'isobarbaloine, soumises à l'action de Na_2O_2 , donnent le même produit d'oxydation : la méthylisoxychrysasine et que les dérivés chlorés de ces mêmes aloïnes ne fournissent qu'une seule méthylisoxychryszazine tétrachlorée. Ceci montre clairement que les deux aloïnes isomères renferment un noyau commun. Leurs propriétés sont aussi très voisines. Toutes deux donnent de l'acide chrysamique quand on les traite par AzO^3H . Chauffées à sec dans un tube, elles donnent des vapeurs qui rougissent le papier à l'acétate d'aniline.

La méthylisoxychrysasine n'est d'ailleurs pas le seul produit qui se forme dans l'action de Na_2O_2 sur la barbaloine ou sur son isomère c'est ce que montrent les expériences suivantes :

I. — Le liquide brun d'où a été précipité la méthylisoxychrysasine par HCl est distillé de façon à recueillir les $\frac{2}{3}$ du produit. Le distillat, alcalinisé par le carbonate de sodium, est évaporé à sec. On soumet le résidu salin aux deux essais suivants :

1° Chauffé dans un tube avec SO^4H^2 concentré, il fournit un gaz qui brûle avec une flamme bleue ;

2° Chauffé avec du nitrate d'argent ammoniacal, il donne lieu à une réduction de ce sel. Ces caractères sont ceux de l'acide formique. Dans l'action de Na_2O_2 sur les aloïnes, il ne se produit pas d'acide oxalique en quantité appréciable.

II. — Le résidu de la distillation est neutralisé presque complètement par le carbonate de sodium et évaporé en consistance sirupeuse. On reprend par l'alcool absolu, on sépare NaCl , on évapore à sec la solution alcoolique, on reprend une seconde fois par l'alcool absolu, on sépare une seconde partie de NaCl , on évapore

(1) *Bull. Soc. chim.* (3). t. 27, p. 751.

(2) *Ber. d. deutsch. Pharm. Ges.*, 1898, p. 195.

être identique à la barbaloine (1) renfermerait un groupe OCH^3 déterminé par la méthode de Zeisel. Les expériences suivantes conduisent à une conclusion contraire :

1° On distille 1 gr. de barbaloine avec 40 cc. de HI (densité 1,7). Le liquide, d'abord jaune, devient plus foncé. A l'ébullition, il se trouble. Après un quart d'heure, il est devenu complètement noir. Après trois quarts d'heure, on a recueilli 5 cc. de liquide dans un matras à long col plongé dans la glace. Ce liquide, légèrement jaune, est transparent, il ne laisse déposer aucune trace de CH^3I . L'addition d'eau ne le trouble pas ;

2° Trois grammes de barbaloine sont chauffés 4 heures en tube scellé à 170° avec 20 cc. de HCl concentré. Après réaction, il s'est déposé une poussière noire, mais en ouvrant le tube refroidi, on n'observe aucune pression, ni dégagement de gaz combustible. Il ne s'est donc pas formé de CH^3Cl . Par suite, la barbaloine ne renferme pas de méthoxyle. L'adoption de la nouvelle formule $\text{C}^{21}\text{H}^{20}\text{O}^9$, au lieu de l'ancienne expression $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^7$, nécessite la revision de toutes les formules adoptées jusqu'ici pour les deux aloïnes et pour leurs dérivés. Nous donnerons sous forme de tableaux anciennes formules avec les nouvelles qui leur correspondent.

COMPOSÉS.	ANCIENNES FORMULES.	NOUVELLES FORMULES
Barbaloine cristallisée dans l'alcool méthylique.....	$\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^7 + \text{H}^2\text{O}$	$\text{C}^{21}\text{H}^{20}\text{O}^9 + 1\frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$
Barbaloine cristallisée dans l'eau et isobarbaloine cristallisée dans l'alcool méthylique.....	$\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^7 + 3\text{H}^2\text{O}$	$\text{C}^{21}\text{H}^{20}\text{O}^9 + 4\text{H}^2\text{O}$
Isobarbaloine cristallisée dans l'eau.....	$\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$	$\text{C}^{21}\text{H}^{20}\text{O}^9 + 3\text{H}^2\text{O}$
Barbaloine et isobarbaloine benzoylées..	$\text{C}^{16}\text{H}^{14}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^2\text{O}^7$	$\text{C}^{21}\text{H}^{18}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^2\text{O}^9$
Barbaloine et isobarbaloine benzoylées..	$\text{C}^{16}\text{H}^{13}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^2\text{O}^7$	$\text{C}^{21}\text{H}^{16}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^2\text{O}^9$
Chlorobarbaloine.....	$\text{C}^{16}\text{H}^{13}\text{Cl}^3\text{O}^7 + \text{H}^2\text{O}$	$\text{C}^{21}\text{H}^{16}\text{Cl}^4\text{O}^9 + 1\frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$
Chlorobarbaloine sodée.....	$\text{C}^{16}\text{H}^{11}\text{Na}^2\text{Cl}^3\text{O}^7$	$\text{C}^{21}\text{H}^{13}\text{Na}^3\text{Cl}^4\text{O}^9$
Acétylchlorobarbaloine.....	$\text{C}^{16}\text{H}^{10}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^3\text{Cl}^3\text{O}^7$	$\text{C}^{21}\text{H}^{11}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^3\text{Cl}^4\text{O}^9$
Benzoylchlorobarbaloine.....	$\text{C}^{16}\text{H}^{10}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^3\text{Cl}^3\text{O}^7$	$\text{C}^{21}\text{H}^{11}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^3\text{Cl}^4\text{O}^9$
Chlorisobarbaloine.....	$\text{C}^{16}\text{H}^{13}\text{Cl}^5\text{O}^7 + 4\text{H}^2\text{O}$	$\text{C}^{21}\text{H}^{16}\text{Cl}^4\text{O}^9 + 5\text{H}^2\text{O}$
Bromobarbaloine.....	$\text{C}^{16}\text{H}^{13}\text{Br}^3\text{O}^7 + 3\text{H}^2\text{O}$	$\text{C}^{21}\text{H}^{16}\text{Br}^4\text{O}^9 + 4\text{H}^2\text{O}$

La pentacétylbarbaloine tétrachlorée, corps bien cristallisé, ne renfermant pas d'OH, est très soluble dans le benzène, ce qui m'a permis d'en prendre le poids moléculaire par la cryoscopie.

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.*, juin 1902.

I. — 1^{gr},0250 de produit ont abaissé le point de congélation de 9^{gr},6899 de benzène de 0°,64, d'où

$$M = \frac{50 \times 1,0250 \times 100}{9,6899 \times 0,64} = 801.$$

II. — 0^{gr},9300 de produit ont abaissé le point de congélation de 10^{gr},491 de benzène de 0°,56, d'où

$$M = \frac{50 \times 0,9309 \times 100}{10,491 \times 0,56} = 792.$$

La théorie pour $C^{21}H^{11}(C^2H^3O)^5Cl^4O^9$ exige 764. Les cinq acétyles que renferme ce corps correspondent aux cinq OH contenus dans la formule précédente.

Jusqu'ici, on considérait les aloïnes comme des dérivés immédiats de l'antraquinone. La production, aux dépens de ces aloïnes, de composés doués du pouvoir rotatoire ne permet plus ce rattachement étroit. Du reste, les aloïnes elles-mêmes sont actives sur la lumière polarisée. La barbaloine en solution dans l'éther acétique a donné :

Origine.

Aloès des Barbades ordinaire.....	$\alpha_D = -10^\circ,1 (p = 0,9680; t = 20^\circ)$
Aloès des Barbades vrai du commerce anglais.....	$-10^\circ,4 (p = 0,9416; t = 19^\circ)$
Aloès du Cap.....	$-10^\circ,7 (p = 0,9746; t = 19^\circ)$
Aloès de Jafferabad.....	$-10^\circ,0 (p = 0,9780; t = 18^\circ)$
Aloès de Curaçao.....	$-10^\circ,9 (p = 0,9596; t = 19^\circ)$

L'examen des chiffres ci-dessus montre qu'il y a identité entre les barbaloinés des diverses origines. On arrive à la même conclusion si l'on compare les dérivés chloro-acétylés obtenus à l'aide de ces mêmes aloïnes. Dans tous les cas, le point de fusion est le même à 164°,6 (corrigé).

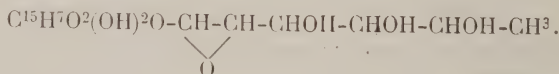
Dans l'eau, la barbaloine est dextrogyre $\alpha_D = +21^\circ,4$ pour $p = 1,016; t = 18^\circ$. L'isobarbaloine a donné dans l'éther acétique $\alpha_D = -19^\circ,4 (p = 0,9073; t = 19^\circ)$; dans l'eau ce pouvoir rotatoire est annulé, il passe même très légèrement à droite d'une quantité non mesurable.

Dans la barbaloine, composé plus stable que son isomère, la chaîne sucrée se fixe sur l'un des deux C 1 ou 4; quant à l'isobarbaloine, pour laquelle on peut, *à priori*, admettre le même poids moléculaire, cette fixation se ferait en 6, laissant libres les deux OH placés en 1-4. Ceci expliquerait la grande oxydabilité de l'iso-

barbaloïne et les colorations rouges obtenues par M. G. Bertrand (1) sous l'action de la laccase. Selon cet auteur, seuls les phénols renfermant deux OH en ortho ou en para sont influencés par ce ferment; or, la position de l'OH placé en 1 ne pouvant être douteuse, puisqu'il se retrouve dans la chrysasine qui est un dérivé des aloïnes, un autre OH ne peut se trouver en 2 (position alizarique de Liebermann); car, dans ce cas, la méthylisoxychrysasine se fixerait sur le coton mordancé en alumine, ce qui n'a pas lieu.

La barbaloïne et l'isobarbaloïne apparaissent donc comme des isomères de la franguline; mais, tandis que cette dernière, véritable glucoside, est dédoublable par les acides dilués, les aloïnes ne le sont pas. Elles se comportent comme de véritables éthers-oxydes, c'est ce qu'exprime la formule précédente.

Pour la formation de la franguline, on peut admettre que la molécule sucrée réagira par son côté aldéhyde. Il y aura départ d'une molécule d'eau pour la formation de laquelle l'oxygène aldéhydique sera éliminé avec un H emprunté à un OH de l'émodine, le deuxième H étant fourni par un des groupes alcool secondaire, ce qui donne :



Cette formation rappelle celle des acétals; corps qui, comme les glucosides, sont facilement dédoublables. On remarquera que cette interprétation, un peu différente de celle que l'on admet, conduit cependant à la même manière de formuler.

La nataloïne et l'homonataloïne, chauffées avec SO^4H^2 dilué donnent des vapeurs qui rougissent le papier à l'acétate d'aniline. Nous avons vu, d'autre part (2) que, soumises à l'action de Na^2O^2 , ces aloïnes fournissent un corps qui présente la composition et les propriétés de l'éther méthylique d'une trioxyméthylantraquinone. On peut donc admettre que, dans la molécule de ces deux aloïnes, on devra retrouver le reste de ce dernier groupement uni au reste d'une molécule pentosique. Je n'ai pas pu poursuivre plus loin mes études sur ce sujet à cause du manque de matière première; cependant, de ce fait que le furfurol ou un homologue de ce corps prend naissance dans l'action de SO^4H^2 dilué sur ces deux aloïnes, tandis que ce même furfurol ne se forme avec la barbaloïne et

(1) Communication particulière.

(2) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 27, p. 753.

l'isobarbaloïne que par distillation sèche, on peut conclure que le groupement pentosique dans les aloïnes de l'aloès de Natal est fixé moins solidement sur le noyau anthraquinonique que dans les autres aloïnes. D'autre part, le groupement anthraquinonique dans la nataloïne et dans son homologue ne semble exister qu'à l'état latent et ne se révéler que sous l'influence de Na_2O^2 . En effet, si l'on traite ces deux aloïnes par AzO^3H on n'obtient pas, comme avec la barbaloïne, un dérivé nitré d'une oxyanthraquinone, mais seulement beaucoup d'acide oxalique avec un peu d'acide picrique, ainsi que l'ont observé divers auteurs pour la nataloïne (Flückiger, Tilden, Klaveness) et que j'ai pu l'observer moi-même.

La nataloïne possède un pouvoir rotatoire beaucoup plus élevé que celui de la barbaloïne. Dans l'éther acétique $\alpha_D = -107^\circ,7$ ($p = 0,5580$; $t = 20^\circ$). Celui de l'homonataloïne est un peu supérieur $\alpha_D = -112^\circ,6$ ($p = 0,5053$; $t = 21^\circ$).

Les formules les plus simples, qui permettent de tenir compte de ces faits, sont pour la nataloïne $\text{C}^{23}\text{H}^{26}\text{O}^{10}$ qui exige C, 59.74; H, 5.62. Trouvé : C, 59.33 et 59.46; H, 5.78 et 5.89; et pour l'homonatoloïne $\text{C}^{22}\text{H}^{24}\text{O}^{10}$ qui exige C, 58.92; H, 5.35. Trouvé : C, 58.68, 58.72 et 58.60; H, 5.75, 5.76 et 5.55.

Avec ces nouvelles formules, les dérivés benzoylés de la nataloïne (1) deviennent $\text{C}^{23}\text{H}^{22}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^4\text{O}^{10}$ qui exige C, 69.70; H, 4.78. Trouvé : C, 69.53 et 69.37; H, 4.96 et 4.82; et $\text{C}^{23}\text{H}^{20}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^6\text{O}^{10}$ qui exige C, 71.82; H, 4.60. Trouvé : C, 70.93; H, 4.94.

Les dérivés benzoylés de l'homonataloïne seront représentés par $\text{C}^{22}\text{H}^{20}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^4\text{O}^{10}$ qui exige C, 69.44; H, 4.63. Trouvé : C, 69.61; H, 5.42; et par $\text{C}^{22}\text{H}^{18}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^6\text{O}^{10}$ qui exige C, 71.64; H, 4.47. Trouvé : C, 71.35; H, 4.92.

Les anciennes formules $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}^7$ et $\text{C}^{15}\text{H}^{16}\text{O}^7$ doivent être définitivement rejetées.

En résumé, les aloïnes semblent appartenir à une nouvelle classe de corps : les *glucosides non dédoublables par les acides dilués*.

N° 223. — L'anthestérine, nouvelle cholestérine végétale; par M. T. KLOBB.

Bien qu'on ait signalé déjà dans un certain nombre de végétaux ou de produits d'origine végétale comme les huiles des substances isomères ou voisines de la cholestérine, très peu cependant d'entre

(1) Bull. Soc. chim. (3), t. 23, p. 791 et 792.

elles ont été caractérisées jusqu'ici comme des espèces chimiques bien définies.

J'ai pu extraire des capitules de camomille romaine (*Anthemis nobilis*) un corps qui à son tour doit être rangé parmi les phytostérines.

Naudin, en traitant cette fleur par l'éther de pétrole en avait retiré un carbure d'hydrogène, fusible à 64°, l'*anthémène*, auquel il assigne la formule $C^{18}H^{36}$ et un autre corps blanc fusible à 188-189° qui n'a pas été examiné (*Bull. Soc. chim.*, 1884, t. 41). Ella Amerman (*Am. Journ. of Pharmacy*, 1889), ignorant probablement le travail de Naudin traite aussi par l'éther de pétrole, mais ne parvient à distinguer qu'une substance cireuse fondant vers 130°, évidemment un mélange des deux corps ci-dessus et d'un peu de matière grasse.

J'ai d'abord opéré cette extraction en suivant les indications de Naudin, sauf que l'épuisement se faisait à froid. Je reconnus bientôt que par purification du produit brut, puis cristallisations répétées dans l'alcool ou dans l'acétone on arrivait bien en effet à un corps blanc fondant à 64°, mais qu'il était impossible pour le second corps d'atteindre un point de fusion constant. Les dissolvants les plus variés, ou leurs mélanges, tels que bromure d'éthylène et alcool absolu me permirent ensuite d'élever peu à peu ce point de fusion jusqu'à 207°, mais malgré tout, ce mode de séparation, très pénible, ne donnait pas de résultat suffisamment net. Or, la nouvelle substance réagissant sur le chlorure de benzoyle et donnant des réactions colorées comme la cholestérine, j'arrivai au but en préparant d'abord un éther benzoïque.

Extraction. — Après avoir fait macérer les fleurs pendant 15 à 20 jours dans de l'éther de pétrole (35-70°) on soutire le liquide jaune verdâtre, on le réduit par distillation jusqu'au cinquième au moins de son volume, et on abandonne à cristallisation dans un lieu frais; le tout se prend en masse. Dans ces conditions la plus grande partie de l'*anthémène* reste en dissolution, tandis qu'en ne concentrant le pétrole que jusqu'à 1/10 comme le fait Naudin, il se dépose un mélange d'*anthémène* et d'*anthestérine*. On essore à la trompe, les aiguilles sont lavées avec une petite quantité d'éther de pétrole, puis à l'acétone; on les fait digérer avec ce même dissolvant froid et en excès pendant 24 heures, enfin on essore de nouveau. Toutes ces opérations doivent être exécutées promptement. Si le produit n'est pas tout à fait blanc on réitère la digestion dans l'acétone qui enlève ainsi les dernières traces d'huile fixe, d'essence et de matière colorante jaune. L'*anthes-*

térine brute ainsi obtenue fond de 180 à 195° et constitue une poudre très blanche d'un toucher rugueux; le rendement est faible : de 2^{sr},4 à 2^{sr},7 par kilogramme.

Benzoate d'anesthésine. — Dans un petit ballon on chauffe de 150 à 170° 2 parties d'anesthésine brute et 1 partie de chlorure de benzoyle; en quelques minutes la réaction est achevée. Après refroidissement on broie la masse avec de la potasse aqueuse pour enlever le chlorure benzoïque qui n'a pas réagi et l'acide chlorhydrique, ce qui exige quelques heures de chauffe au bain-marie. On lave et on fait sécher. Le résidu finement pulvérisé est mis en digestion avec de l'éther froid avec lequel on le lave ensuite jusqu'à ce qu'une goutte de dissolvant évaporé ne laisse plus voir au microscope que des prismes. Le benzoate insoluble dans l'éther est redissous à froid dans une petite quantité de chloroforme ou de tétrachlorure de carbone et la solution est additionnée d'alcool absolu en excès; il se précipite des lamelles qui dès une seconde cristallisation dans le même mélange offrent un point de fusion constant de 284-286° (Bloc Maquenne). Une troisième cristallisation semblable ne change pas le point de fusion.

L'éther de lavage abandonne un résidu tantôt mou, tantôt cristallin qui n'a pas encore pu être examiné et qui est peut être un benzoate isomère. Vesterberg a constaté du moins que l'*amy-rine* brute de la résine d'élémi donne à l'acétylation 2 isomères différents (*Berichte de Berlin*, 1887, t. 20).

L'analyse de ce corps a donné, trouvé : C, 83.02 et 82.90; H, 10.29 et 10.33 — calculé pour C²⁸H⁴⁷O. C⁷H⁵O : C, 83.33; H, 10.31 et pour C²⁹H⁴⁹O. C⁷H⁵O : C, 83.39; H, 10.42.

Cristaux nacrés dont le point de fusion s'abaisse de beaucoup par une très petite quantité de corps étrangers; très solubles dans le benzène, le sulfure de carbone, le chloroforme; presque insoluble dans l'alcool froid, peu solubles dans l'alcool bouillant, un peu solubles dans l'éther de pétrole chaud. La potasse aqueuse bouillante n'attaque pas.

Ce dérivé jouit du pouvoir rotatoire droit. En prenant comme dissolvant le tétrachlorure de carbone j'ai trouvé pour $p = 1^{sr},0008$, $V = 40$ cc., $t = 16^\circ$, $\lambda = 2$ une déviation $\rho = +3^\circ,12'$ d'où pour cette concentration (2,51 0/0) $[\alpha_D] = +63^\circ,9$. Avec une dilution double $V = 80$ cc. la déviation $\rho = +1^\circ,30'$ et le $[\alpha_D]$ devient un peu plus faible, soit $\alpha = +59^\circ,9$.

Ce benzoate chauffé se sublime sans décomposition.

Anesthésine. — On saponifie le benzoate en le chauffant pen-

dant quelques heures à 100° avec de l'alcool absolu et le double de la quantité théorique de potasse. Quand la réaction est terminée, ce qu'on aperçoit au microscope par le changement de forme des cristaux, on chasse la plus grande partie de l'alcool par distillation, on laisse refroidir, on essore les cristaux blancs et on les lave à l'eau bouillante. Enfin on les fait cristalliser dans l'acétone bouillant ou dans un mélange de benzène et d'alcool. Houppes plumeuses ou fines aiguilles fondant quand elles sont bien pures à $221-223^{\circ}$ (Bloc Maquenne) et se sublimant sans se décomposer. Lors d'une cristallisation lente dans un mélange de benzène, d'alcool, d'éther acétique et de chloroforme, on a obtenu quelques prismes de plusieurs millimètres de longueur devenant mats lorsqu'on les retirait du liquide; leur point de fusion était le même que celui des aiguilles.

L'analyse de la substance séchée à 100° a donné, trouvé : C, 84.07, 84.09, 83.89 et 84.07; H, 11.88, 12.06, 12.04 et 12.04 — calculé pour $C^{28}H^{48}O$: C, 84.00; H, 12.00 et pour $C^{29}H^{50}O$: C, 84.05; H, 12.7.

D'après cela, l'anthestérine répond à la formule $C^{28}H^{48}O$ ou $C^{29}H^{50}O$. Assez soluble dans le benzène, le chloroforme, soluble dans l'acétone, l'éther acétique, peu soluble dans l'alcool méthylique. Dextrogyre comme le benzoate. En solution dans le bromure d'éthylène on a trouvé pour $p = 0^{\text{sr}}, 6658$, $V = 88$ cc., $t = 17^{\circ}$, $\lambda = 2$ une déviation $\rho = +0^{\circ}, 42'$, d'où pour cette concentration (0,75 0/0) $[x_D] = +48^{\circ}, 3$. En ce qui concerne la solubilité, on remarque qu'en soumettant à des cristallisations répétées de l'anthestérine impure, les solubilités s'abaissent au fur et à mesure que le corps se purifie. Quant au point de fusion, on a vu par ce qui précède à quel point il est influencé par une petite quantité de substance étrangère.

L'anthestérine offre quelques *réactions colorées* sensibles.

1° L'acide sulfurique à froid donne une coloration orangé rouge.

2° L'acide sulfurique additionné de 1 0/0 d'acide nitrique nitreux ou de nitrite de soude colore en rouge brun qui passe au contact de l'air au rouge pourpre; il est bon d'étaler le liquide sur un verre de montre, la couleur persiste assez longtemps.

3° En évaporant avec un peu d'HCl et de $Fe^{2}Cl^6$, et reprenant par $CHCl^3$; on obtient une coloration violette.

4° En dissolvant dans l'anhydride acétique, puis ajoutant au liquide maintenu froid de l'acide sulfurique il se fait une coloration pourpre permanganate (Réact. du cholestol de Liebermann).

5° Avec la réaction de Salkowski-Hesse (addition de SO^4H^2 à la

solution chloroformique) le chloroforme ne se colore pas, mais l'acide sous-jacent prend peu à peu une couleur orangé, puis rouge brun avec fluorescence verte.

Action du brome. — L'anesthésine en dissolution dans CS_2 est additionnée à froid d'un excès de brome dissous dans CS_2 ; on laisse évaporer. Le produit cristallin restant est très soluble dans l'alcool. J'ai tenté de le purifier en le dissolvant dans de l'éther de pétrole chaud qui, en se refroidissant, donne un épais feutrage de longues aiguilles. Mais le point de fusion de ce corps varie suivant les opérations de 180 à 190°, et on n'a pu le purifier davantage faute de matière. Des dosages de brome ont donné des chiffres variant de 18 à 24 0/0. Le pétrole-mère évaporé donnait d'ailleurs en se concentrant un produit blanc gélatineux; on se trouve donc en présence d'un mélange. Pendant la bromuration il se dégage de l'acide bromhydrique.

Cette phytostérine réagit donc sur le brome d'une manière anormale; la cholestérine donnant nettement un produit d'addition, tandis que le *lupéol* de Likiernik (*Berichte de Berlin*, 1891, p. 183) et les *amyrines* de Vesterberg (*ibid*, 1890, p. 3186) fournissent des dérivés monosubstitués.

N° 224. — Sur l'existence de l'arsenic dans la série animale; par M. Gabriel BERTRAND.

A la suite des expériences que j'ai décrites concernant la recherche de très petites quantités d'arsenic et l'existence de ce métal-loïde dans l'organisme de plusieurs mammifères (1), il m'a paru nécessaire d'examiner si l'arsenic se rencontre aussi chez les autres animaux, de poursuivre cette recherche jusque chez les types les moins élevés en organisation.

Le problème se pose, en effet, de savoir si l'arsenic est un élément primordial de la cellule vivante, ou bien, s'il répond seulement au besoin d'une fonction particulière, apparue à un certain degré de l'échelle animale.

Pour résoudre ce problème d'une manière satisfaisante et pouvoir tirer des nouvelles recherches tout l'enseignement qu'elles comportent, il était indispensable d'opérer dans des conditions aussi rigoureuses que possible, c'est-à-dire sur des animaux vivant dans un milieu normal, éloignés, par conséquent, de toutes ces

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1902, 3^e série, t. 27, p. 847-854.

causes de contamination qui résultent du contact plus ou moins direct avec l'industrie actuelle.

Les cétacés, certains oiseaux, des poissons et d'autres animaux qui fréquentent les abîmes de l'Océan, présentent, à ce point de vue, les meilleures garanties. Ce sont eux que j'ai choisis et, grâce à la générosité de S. A. S. le prince de Monaco, ce sont eux que j'ai pu étudier.

Toutes les captures, et même une partie des recherches chimiques (destruction des matières organiques et séparation du métal-loïde), ont été effectuées au cours d'une croisière scientifique entreprise cette année, du 18 juillet au 17 septembre, à bord du yacht « Princesse Alice. »

A l'exception d'un mouton, qui provient des pâturages du mont Pico et de l'Orque, harponné par le Prince en Méditerranée, les autres matériaux d'études ont été recueillis en plein Atlantique (quelquefois à 1800 mètres de profondeur), dans une zone comprise entre Gibraltar, les Açores et l'ouverture de la Manche (exactement le banc de la petite Sole).

Les pétrelles ont été tués au fusil ; mais, pour éviter l'erreur que pouvait apporter la présence du plomb de chasse, toujours arsenical, on a rejeté le corps de ces oiseaux et utilisé seulement les plumes, séparées avec soin aussitôt après la mort.

A cause des conditions de travail très particulières à bord (opérations en plein air, crainte des poussières venant de la cheminée, etc.), toutes les expériences faites pendant la croisière ont été reproduites au retour, dans le laboratoire de l'Institut Pasteur. Aussi avait-on prélevé de chaque animal ou partie d'animal un échantillon de poids connu, qu'on a conservé dans une quantité à peu près égale d'alcool à 95°. Au préalable, on avait vérifié, sur un litre de cet alcool, l'absence complète d'arsenic.

L'acide nitrique, employé pour la destruction des matières organiques, était encore plus pur que celui ayant servi dans mes précédentes recherches. Il en fallait 300 gr. pour donner, avec 30 gr. d'acide sulfurique et 25 gr. de zinc, un anneau arsenical d'un demi-millième de milligramme, c'est-à-dire pour atteindre la limite de sensibilité de la méthode, telle que je l'ai modifiée (1). Dans aucune expérience d'ailleurs, on n'a employé une aussi grande quantité de réactif pour rechercher l'arsenic.

(1) La description complète de cette méthode paraîtra prochainement dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

Ne pouvant donner ici le détail de chaque expérience, je résumerai, en un tableau, les principaux résultats que j'ai obtenus (1).

NOMS DES ESPÈCES.	POIDS SEC soumis à l'expérience.	ACIDES EMPLOYÉS dans l'attaque.		ARSENIC OBTENU en milligramme.
		Azotique.	Sulfurique.	
Mouton (cornes).....	20 ^{gr} 0	50 ^{gr} 5	10 ^{gr} 5	0,004
Orque (glande thyroïde).....	50,0 (à l'état frais)	45	10	0,0025
Orque (peau).....	40,0	86,5	19,5	0,0035
Pétrelle (plumes).....	34,0	43	15	0,0025
Tortue de mer (écaille).....	20,0	40,5	9,5	0,0035
Serran (peau).....	22,2	45	12	0,001
Serran (muscle).....	17,1	33	8	0,001
Serran (écailles).....	environ 20 ^{gr}	»	»	0,001
Grondin (peau).....	32,7	36	14	0,005
Grondin (muscle).....	30,1	71	14	0,0015
Germon (peau).....	26,0	180	40	0,0035 à 0,004
Roussette (peau).....	22,7	45	15	0,0025 à 0,003
Squale (testicule).....	12,5	16	7	0,0015
Seiche (moins l'os).....	40,8	81	14	0,002
Anatife (moins les valves)...	31,5	147	26	0,002
Holothurie (entière).....	81,8	72	15	0,003
Oursin (entier).....	30,4	32,5	33,5	0,0045
Etoile de mer (entière).....	29,0	40,5	19,5	0,002
Actinie (entière).....	13,1	18	7	0,002
Eponge (entière).....	36,7	67,5	17,5	0,005

Comme on le voit par ces résultats, tous les animaux examinés, depuis les vertébrés supérieurs jusqu'aux spongiaires, renferment de petites quantités d'arsenic.

La présence de ce métalloïde n'est donc pas, comme celle d'autres éléments, en quelque sorte caractéristique de certains groupes d'êtres. Tandis que l'acte respiratoire, par exemple, s'accomplit avec le concours du cuivre chez des crustacés et des mollusques, avec celui du fer chez les vertébrés, la différenciation morphologique et fonctionnelle s'est poursuivie, chez les animaux, sans s'accompagner, en ce qui concerne l'arsenic, d'aucune différenciation chimique élémentaire.

Il ressort, en outre, de l'ensemble de mes recherches, qu'au lieu d'être localisé dans certains organes — où il peut toutefois exister, dans certains cas, en plus grande proportion — l'arsenic se retrouve,

(1) Pour tous les détails, voir le mémoire publié dans les *Annales de l'Institut Pasteur*.

au contraire, dans tous les tissus. Ce serait, au même titre que le carbone, l'azote, le soufre ou le phosphore, un élément fondamental du protoplasma.

Cette conclusion comporte des conséquences importantes. La nature et les transformations réciproques des combinaisons arsenicales de l'organisme devront maintenant préoccuper les chimistes ; leur rôle à l'état de santé et de maladie devra faire l'objet de nouvelles études de la part des physiologistes et des médecins. La thérapeutique et jusqu'à l'agriculture devront ressentir le contre-coup des résultats acquis dans ces directions. Enfin, la médecine légale voit s'éclairer un des points les plus obscurs de son domaine, celui sur lequel ont eu lieu le plus de discussions.

M. Armand Gautier a établi qu'une petite quantité d'arsenic existe, chez l'homme, dans la glande thyroïde, qu'il y en a aussi des traces dans le cerveau, dans la peau et ses annexes (1). Cette découverte, contredite par divers savants (2), se trouve aujourd'hui non seulement consolidée par des faits d'une signification très générale, mais encore étendue à tous les tissus de l'économie. On peut dire que de petites quantités d'arsenic isolées du corps, même du tube digestif, du foie ou des muscles, peuvent avoir une origine exclusivement normale. On devra donc toujours, soit au cas de recherches sur la diffusion ou la répartition de l'arsenic, entreprises dans un but médical ou autre, soit au cas d'expertises médico-légales, appuyer les conclusions sur des dosages et non pas, comme on l'a malheureusement fait dans quelques circonstances, se contenter de simples recherches qualitatives.

N° 225. — Emploi de levures de cannes à sucre, pour la fermentation des cidres ; par M. Henri ALLIOT.

Depuis longtemps les différents spécialistes qui se sont occupés de la levuration des moûts de pommes ont recherché, parmi les ferments, ceux qui donnent des cidres joignant à un parfum agréable une saveur sucrée, tout en présentant une belle limpidité. On est arrivé, dans une certaine mesure, à obtenir ces résultats au moyen des levures sélectionnées de pommes de grands crus ; mais ces levures, très vigoureuses, amènent facilement la fermenta-

(1) *Comptes rendus*, 1900, t. 130, p. 290.

(2) HÖDLMOSE, *Zeit. phys. Ch.*, 1901, p. 329. — ZIEMKE, *Apotheker Zeitung*, 1902, t. 17. — CERNY, *Zeit. phys. Ch.*, 1902, p. 408.

tation complète du cidre, qui perd sa douceur. On avait pensé qu'on éviterait cet inconvénient en employant les races de *saccharomyces apiculatus* que l'on rencontre jointes au *saccharomyces mali* sur les pommes à cidre. Mais ces levures apiculées sont, en général, par trop lentes à travailler et n'ont pu entrer dans la pratique d'une façon constante.

Ayant eu à m'occuper de la question de fermentation des vesous et mélasses pour rhums, et ayant sélectionné (par les méthodes connues dans les laboratoires de Microbiologie) des levures de cannes (provenant de cannes à sucre envoyées de la Réunion), j'ai pensé que ces ferments (avec lesquels j'avais préparé, au moyen de sucre ordinaire, qui se transforme assez lentement, des eaux-de-vie finement bouquetées), habitués à fermenter à de hautes températures, donneraient sous notre climat un désucreage relativement lent et qui pourrait être en partie compensé par une sélection des races les plus vigoureuses.

Partant de cette idée, j'ai donc sélectionné, pour l'appliquer à la fermentation des moûts de pommes, une race de levure de cannes dont je me propose de poursuivre l'étude scientifique.

J'ai entrepris une série d'expériences comparatives avec d'autres levures :

Une très vigoureuse, provenant de pommes de la vallée d'Auge ;

Une de vin très appréciée pour la préparation des cidres mousseux (cru de Verzenay-Champagne) ;

Une autre d'une grande activité et que je signale à l'attention du public ; elle a été prise sur des fleurs d'oranger envoyées du Midi.

Ma première expérience a porté sur un moût de pomme ayant les principales caractéristiques suivantes :

Densité.....	1055,00
Sucre réducteur.....	98,68
— total, exprimé en réducteur.....	105,50
Acidité en SO^4H^2	1,50

Nous avons préparé 4 flacons, contenant chacun 6 litres du moût en question. Ils ont étéensemencés séparément avec les diverses levures indiquées et ont été maintenus à la température de 18° environ.

Le densimètre est, on le sait, le guide par excellence du praticien cidrier. C'est à cet instrument que je me suis adressé pour suivre cette première opération.

Noms des levures ensemencées le 13 novembre.	Densité du jus.		
	23 novembre.	4 décembre.	17 décembre.
Levure pommes de la Vallée d'Auge .	1023	1015	1011
— de fleurs d'oranger.....	1024	1018	1014
— Verzenay-Champagne.....	1034	1020	1017
— de cannes à sucre.....	1043	1036	1025

Il ressort de cette expérience, confirmée par d'autres essais, que la levure de cannes considérée est un *saccharomyces* à faible atténuation, pouvant parfaitement convenir à la préparation des cidres doux, car la dégustation comparative a montré que le cidre ainsi obtenu ne le cédait en rien aux cidres faits avec les autres levures sélectionnées.

(Travail fait au laboratoire de recherches scientifiques et industrielles de M. G. Jacquemin, à Malzéville.)

N° 226. -- Sur une nouvelle preuve de la résistance cellulaire des *saccharomyces*, et sur une nouvelle application de cette propriété à l'industrie de la distillerie; par M. Henri ALLIOT.

Jusqu'ici, les mélasses de distillerie devaient être soumises à l'opération du dénitrage avant leur mise en fermentation qui, pratiquement, eût été à peu près irréalisable sans cela. Le dénitrage consiste à diluer la mélasse, l'additionner d'acide sulfurique, puis la porter à l'ébullition et même insuffler de l'air d'après le procédé Barbet, opération qui fait disparaître l'acide nitrique et les acides volatils.

J'ai eu l'idée d'éviter cette phase du travail, en préparant des cultures pures d'un ferment acclimaté à tous les antiseptiques contenus dans les moûts de mélasse industriels. Mais, comme ils forment un ensemble complexe, j'ai pensé que je les capterais tous, en recueillant toutes les vapeurs chassées par le dénitrage et en ajoutant, à une culture d'une race de levure de vin très vigoureuse, des doses progressives du liquide nauséabond recueilli.

On prend une certaine quantité de mélasse, additionnée de son poids d'eau et de 4 gr. d'acide sulfurique par litre, et on l'introduit dans un alambic. On distille de manière à obtenir un volume de liquide d'environ le cinquième de la masse mise en distillation. On se sert de ce liquide, en l'ajoutant par petites portions, à quelques heures d'intervalle, à une culture de levure pure dans un moût sucré nutritif quelconque utilisé dans les laboratoires. L'accoutumance de la levure s'effectue sans difficultés, en maintenant, bien entendu, la culture à une température suffisante (de 20 à 25°).

La petite quantité de culture de levure initiale, dont il suffit de 1 litre pour une grande distillerie fermentant plus de 1,000 hectolitres de moût par jour, ayant seul besoin d'être acclimatée, l'opération se réduira à distiller préalablement 250 à 300 gr. de mélasse additionnée d'acide sulfurique, pour obtenir les produits volatils antiseptiques à la présence desquels on acclimatera les quelques cellules du ferment initial qui, cultivées ultérieurement dans un appareil propageur de levure, conserveront la propriété acquise pendant un temps suffisant pour que la fermentation industrielle puisse se terminer.

En opérant comme je l'indique, j'ai pu effectuer deux essais qui ont confirmé mes prévisions.

(Travail fait au laboratoire de recherches scientifiques et industrielles de M. G. Jacquemin, à Malzéville.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Préparation des chlorures anhydres de samarium, d'yttrium et d'ytterbium; C. MATIGNON (*C. R.*, t. 134, p. 1308; 2.6.1902). — Lorsqu'on chauffe le *chlorure de samarium* hydraté $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans un courant de HCl , on observe à 110° le départ de 5 mol. d'eau, la dernière mol. s'échappe à $150\text{--}160^\circ$ en laissant le chlorure anhydre sous forme de poudre jaune clair. Ce dernier chauffé jusqu'à fusion devient de plus en plus foncé jusqu'au brun chocolat et reprend sa teinte initiale par refroidissement. Le *chlorure d'yttrium* $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fond vers 160° , il perd 5 mol. d'eau à 110° et la dernière à $170\text{--}180^\circ$, le chlorure anhydre fondu se solidifie en une masse de lamelles blanches. Le *chlorure d'ytterbium* hydraté $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fond de 150 à 155° , il se déshydrate en donnant comme les précédents un monohydrate puis le sel anhydre. Ce dernier est assez volatil et se sublime en cristaux brillants. Les trois chlorures anhydres de Sm, Y et Yb sont sol. dans l'alcool.

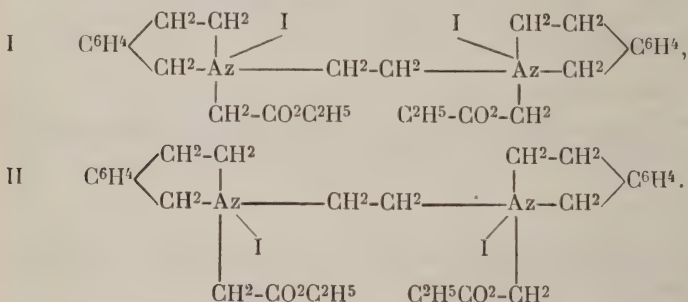
R. MARQUIS.

Sur une nouvelle vapeur organique de l'air atmosphérique; H. HENRIET (*C. R.*, t. 135, p. 101; 15.7.1902). — L'air filtré sur du coton de verre étant mélangé avec de la vapeur d'eau, celle-ci est condensée. L'eau de condensation présente les réactions de

l'ac. formique; elle donne avec le réactif de Nessler un louche vert jaunâtre qui se produit plus rapidement si on la chauffe préalablement avec de la potasse; enfin, traitée par le procédé de Kjeldahl, elle donne de l'ammoniaque. Une certaine quantité d'eau de condensation, évaporé avec HCl puis traité par KOH et CHCl_3 donne l'odeur des carbylamines. Il est donc vraisemblable, que le corps contenu dans l'air et retenu par l'eau condensée est une *formiamide* de la forme $\text{HCO-Az} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{R} \end{smallmatrix}$.

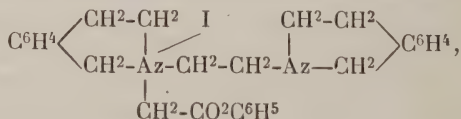
R. MARQUIS.

Sur une nouvelle isomérisie de l'azote asymétrique; E. WEDEKIND (*C. R.*, t. 134, p. 1357; 9.6.1902). — L'auteur a réussi à préparer les deux composés isomériques suivants renfermant deux atomes d'azote asymétriques:



Le premier s'obtient dans l'action de l'iodure d'éthylène sur le tétrahydroisoquinoléine-Az-acétate d'éthyle, il est stable, cristallisé et fond à 168-169°.

Le deuxième s'obtient dans l'action de l'iodacétate d'éthyle sur l'Az-éthényl-bis-tétrahydroisoquinoléine, il est très instable et fond vers 52° en perdant de l'éther iodacétique; chauffé avec de l'eau il se décompose en iodacétate d'éthyle et en l'iodure suivant :

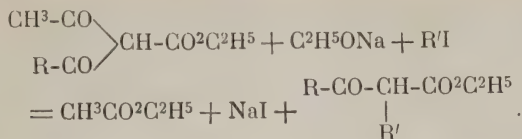


ne contenant plus qu'un atome d'azote asymétrique.

R. MARQUIS.

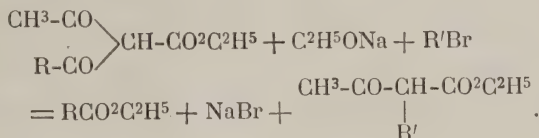
Nouvelle méthode de préparation des éthers β -cétoniques α -substitués; René LOCQUIN (*C. R.*, t. 135, p. 108; 15.7.1902). — MM. Bouveault et Bongert (*C. R.*, t. 132, p. 701) ont montré que le C-butyrylacétylacétate de méthyle sodé, traité en sol. méthyl-

alcoolique par CH_3I donnait le méthylbutyrylacétate de méthyle. L'auteur a cherché à généraliser cette réaction et montre qu'elle qu'elle se passe toujours d'après l'équation suivante :



Le dérivé C-acylé est laissé au contact à froid avec l'alcoolate de sodium, puis on ajoute l'iodure alcoolique et l'on chauffe à l'autoclave entre 100 et 110° pendant 6 heures au moins. On chasse ensuite l'alcool dans le vide, ajoute de l'eau, extrait à l'éther et rectifie.

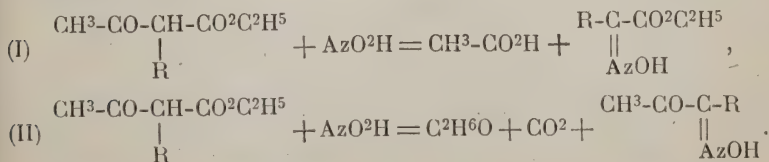
Les bromures alcooliques réagissent moins complètement et en partie suivant l'équation :



L'auteur a préparé, en partant du C-caproylacétacétate d'éthyle, l'*éthylcaproylacétate d'éthyle*, Eb. 128-129° sous 13 mm.; $d_0^4 = 0,9325$; ce dernier, traité par l'hydrate d'hydrazine donne la *β-amyle-4-éthylpyrazolone*, lamelles brillantes, sol. alcool et benzène bouillant, f. à 136°. — L'iodure d'octyle secondaire, réagissant sur le C-butyrylacétacétate d'éthyle donne le *caprylbutyrylacétate d'éthyle*, Eb. à 166° sous 16 mm., $d_0^4 = 0,9347$, la pyrazolone correspondante bout, en se décomposant, vers 270° sous 30 mm.

R. MARQUIS.

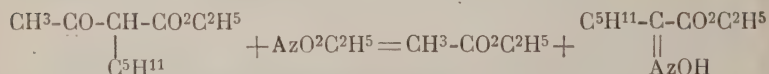
Action de l'acide nitreux, en solution acide, sur les éthers β cétoniques et substitués; synthèse des homologues de l'acide pyruvique; L. BOUVEAULT et R. LOCQUIN (C. R., t. 135, p. 179; 21.7.1902). — D'après V. Meyer, l'ac. nitreux réagit sur les éthers acétylacétiques α-substitués selon les deux équations suivantes :



Les auteurs ont trouvé que, en opérant en solution acide, la réaction (I) se produisait seule. On opère en solution soit dans l'ac. chlorhydrique concentré, soit dans l'ac. SO^4H^2 conc., dans ce dernier cas on emploie comme source d'ac. nitreux, les cristaux des chambres de plomb dissous eux-mêmes dans SO^4H^2 ; le rendement en éther oxime est quantitatif. En partant de l'éthylacétylacétate d'éthyle, on obtient l'oxime du méthylpyruvate d'éthyle; aig. blanches, sol. dans l'éther de pétrole, f. à 58° ; chauffée à 100° avec HCl alcoolique, l'oxime est transformée en méthylpyruvate d'éthyle. L'oxime de l'isobutylpyruvate d'éthyle bout à 114° sous 12 mm., $d_0^k = 0,9114$, l'éther correspondant bout vers 105° sous 18 mm., l'acide fond à 160° en se décomposant. L'oxime du méthyl-hexylpyruvate d'éthyle bout à 177° sous 16 mm., $d_0^k = 0,9359$, l'acide correspondant f. à $88-89^\circ$. R. MARQUIS.

Action de l'acide nitreux, en solution alcaline, sur les éthers β -cétoniques- α -substitués; L. BOUVEAULT et R. LOCQUIN (*C. R.*, t. 135, p. 295; 4.8.1902). — Un éther acétylacétique- α -substitué étant saponifié par la soude étendue et froide (méthode de M. Cérésolle), puis traité par le nitrite de soude, donne la monoxime d'une α -dicétone. Ce procédé indiqué par MM. Treadwell et Westenberg, donne de bons résultats quand on l'applique à l'isoamylacétylacétate d'éthyle (on obtient la nitroso-isoamylacétone $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH}-(\text{CH}_2)^2-\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$ f. à $32-33^\circ$, Eb. 128° sous $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{AzOH} \end{array}$

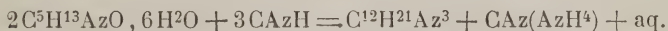
18 mm.), mais il échoue quand on l'applique aux éthers acétylacétiques substitués par des radicaux de poids moléculaire élevé, à cause de l'instabilité du sel de sodium formé d'abord. Si l'on empêche la décomposition de ce sel de sodium en évitant la présence de l'eau, en opérant en sol. alcoolique absolue au moyen d'éthylate de sodium et de nitrite d'éthyle, on constate qu'il se forme l'oxime d'un éther pyruvique substitué, comme si l'on avait opéré en sol. acide (voy. *C. R.*, t. 135, p. 179). La réaction est la suivante :



On voit donc que si la réaction est conduite de façon que le groupe éther ne soit pas saponifié, ou soit saponifié en liqueur acide, il se forme une oxime d'éther glyoxylique substitué; si au contraire,

pendant la réaction, le groupe éther est saponifié en liqueur alcaline, on obtient une monoxime d' α -dicétone. R. MARQUIS.

Mécanisme de synthèse de la leucine; A. VILA et E. VALLÉE (*C. R.*, t. 134, p. 1594; 30.6.1902. — (Voir *C. R.*, t. 134, p. 122). On prépare du valéral ammonium en laissant en contact huit jours : 8 gr. d'aldéhyde valérique (Eb. 92°,5), 300 cc. d'ammoniaque (*d.* : 0,950) et 100 cc. H₂O, rendement : 120 gr. de cristaux pour 100 gr. de valéral. L'eau mère étant agitée avec de l'éther, la sol. étherée laisse encore déposer des cristaux bien formés, clinorhombiques, *p.h* = 137°. Les cristaux de valéral-ammonium, traités par CAzH (100 gr. de cristaux + 30 gr. CAzH à 50 0/0) se transforment en *base nitrile*, huileuse, qui séchée sur CaCl₂ cristallise en aig. f. à 58°. L'analyse et le poids mol. correspondent à C¹²H²¹Az³; la sol. étherée de ce corps, traitée HCl gazeux donne un *chlorhydrate* f. à 80°. La formation de ce nitrile est exprimé par l'équation :



Ce composé, hydrolysé par SO⁴H² étendu, fournit de la leucine.

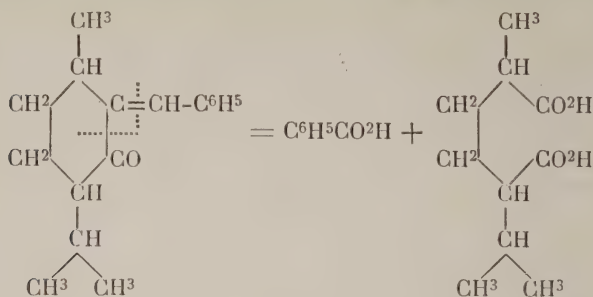
R. MARQUIS.

Action de l'acide nitrique sur les vératrols trichloré et tribromé; H. COUSIN (*C. R.*, t. 134, p. 290; 3.2.1902). — L'ac. nitrique fumant attaque le vératrol trichloré en donnant un *dérivé mononitré* cristallisant de l'alcool en aiguilles blanches fondant à 94-96°; insolubles dans l'eau, sol. dans l'alcool absolu, l'éther, le benzène, le chloroforme. Avec le vératrol tribromé on obtient, de même, un vératrol tribromonitré fondant à 115-116°.

R. MARQUIS.

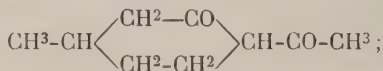
Sur l'isomérisie dans les benzyliènes-menthones et sur la préparation d'un acide α -méthyl- α' -isopropyladipique identique à l'acide dihydrocamphorique; C. MARTINE (*C. R.*, t. 134, p. 1437; 16.6.1902. *Voy. Bull.*, t. 25, p. 988). — La benzyliène-menthone se présente sous deux formes distinctes, l'une cristallisée en tables f. à 51° ayant en sol. à 6 0/0 dans l'alcool un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -185^\circ,50'$ et dont l'oxime f. à 172°; l'autre cristallisée en aig. f. à 47°, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -258^\circ,5$ et dont l'oxime f. à 153°. La benzyliène menthone f. à 51°, oxydée

par MnO^4K donne un acide bibasique inactif f. à 105° qui est l'ac. α' -méthylisopropyladipique :



Cet acide s'est montré identique à l'ac. dihydrocamphorique de Crossley et Perkin jun. (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 23). R. MARQUIS.

Synthèse de la menthone; Georges LÈSER (*C. R.*, t. 134, p. 1115; 12.5.1902). — L'auteur a décrit précédemment (*Bull. t. 23*, p. 372) la *méthyle-1-acétyle-4-cyclohexanone-3*

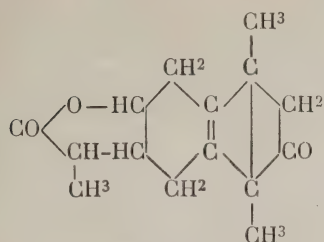


le dérivé potassique de celle-ci, traité par l'iode d'isopropyle donne l'*acétylmenthone*, Eb. $133-135^\circ$ sous 13 mm.; $d_{15}=0,967$; $n_D=1,45737$. Traitée par la potasse méthylalcoolique, l'acétylmenthone donne une cétone possédant l'odeur de la menthone, Eb. $207-208^\circ$, dont la semi-carbazone f. à $179-180^\circ$. R. MARQUIS.

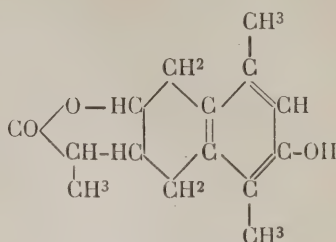
Action de l'acide arsénique cristallisé sur le pinène; P. GENVRESSE (*C. R.*, t. 134, p. 360; 10.2.1902). — Si l'on chauffe 1 kg. de pinène avec 25 gr. d'ac. arsénique crist., on obtient, en fractionnant le produit, un corps identique par ses propr. chimiques au pinène dont on est parti, mais possédant un pouvoir rotatoire de $-26^\circ,16$ au lieu de $-40^\circ,51$; son odeur est également modifiée, elle est devenue citronnée; on obtient aussi du terpinène, un peu de cymène et de terpinéol. En chauffant 1 kg. de pinène avec 250 gr. d'ac. arsénique, on obtient environ 600 gr. de terpinène passant entre 170° et 180° . R. MARQUIS.

De l'action des sels diazoïques sur la desmotroposantonine et l'ac. desmotroposantonéux; E. WEDEKIND et Oscar SCHMIDT (*C. R.*, t. 135, p. 43; 7.7.1902). — La desmotroposantonine se

combine avec les sels diazoïques en donnant des corps cristallisés et stables, la santonine au contraire ne se combine pas. Ceci confirme les formules suivantes, données par Andreocci :

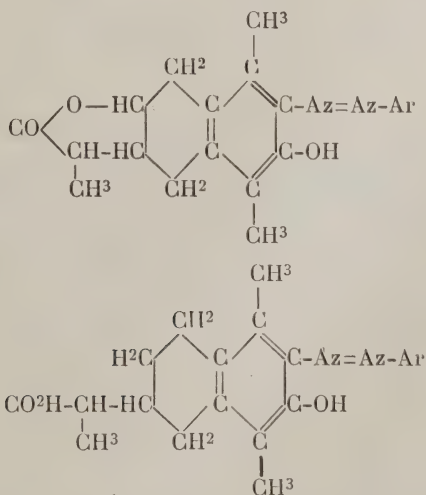


Santonine.



Desmotroposantonine.

Il est à remarquer que le p.-diméthylnaphtol- β , dont la constitution est analogue à celle de la desmotroposantonine, ne donne pas de combinaisons avec les sels diazoïques (Wedekind, *D. ch. G.*, t. **31**, p. 67), il suit la règle d'après laquelle les naphtols β ne donnent de combinaisons avec les sels diazoïques que dans la position α voisine; la desmotroposantonine ne contient qu'un noyau benzénique, l'autre étant hydrogéné, et se conduit comme un phénol et non comme un naphтол. L'ac. desmotroposantoneux se combine aussi aux sels diazoïques. Les combinaisons formées ont les formes :



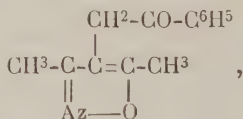
R. MARQUIS.

Sur les produits de condensation du tétraméthyldiamido-benzhydrol avec quelques amines primaires aromatiques à position para occupée; A. GUYOT et M. GRANDERYE (*C. R.*, t. **134**, p. 549; 3.3.1902). — La paranitraniline chauffée au B.-M.

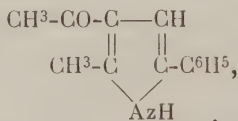
en sol. chlorhydrique avec le tétraméthyldiamidobenzhydrol, pendant 1 heure, donne la phénylleucauramine paranitrée $(\text{CH}_3)^2\text{Az}-\text{C}_6\text{H}_4 > \text{CH}-\text{AzH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{AzO}^2$; si l'on chauffe pendant 6 heures on obtient la *p*-diméthylamidobenzylidèneaniline-*p*-nitrée $(\text{CH}_3)^2\text{Az}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{Az}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{AzO}^2$ cristallisant en lamelles orangées, dichroïques fondant à 198-199° et dont le *chlorhydrate* est en fines aig. violettes à reflets rouges fondant à 193°, on observe en outre la formation de *p*-nitraniline, de diméthylaniline et de leucobase du violet cristallisé. L'ac. sulfanilique, dans les mêmes conditions, donne directement la *p*-diméthylamidobenzylidèneaniline-*p*-sulfonée, il se fait en outre les mêmes produits secondaires que précédemment et, en très petite quantité, un composé qui est peut-être le produit de condensation normale. Avec la *p*-phénylène diamine, on obtient la *p*-diméthylamidobenzylidèneaniline-*p*-amidée.

R. MARQUIS.

Sur le diacétylbenzoyléthane et l'acétylméthylphénylfurane; Fr. MARCH (*C. R.*, t. 134, p. 843; 14.4.1902). — Le diacétylbenzoyléthane $(\text{CH}_3\text{CO})^2=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ se combine avec 1 moléc. d'hydroxylamine en donnant le diméthyl-3.5-phénacyl-4-isoxazol-1 :



f. à 124-125° sol. dans l'alcool et dans l'éther; avec 2 moléc. d'hydroxylamine, on obtient l'oxime de cet isoxazol, f. à 131°. La phénylhydrazine donne le phényl-1-diméthyl-3.5-phénacyl-4-pyrazol f. à 87-88°; la semicarbazide donne la diméthyl-3.5-phénacyl-4-pyrazolcarbonamide-1 f. à 262-264°. Le diacétylbenzoyléthane chauffé à 150° avec AzH^3 alcoolique donne le 2-phényl-4-acétyl-5-méthylpyrrol



aig. incolores f. à 177-178°; distillé sous pression réduite, il donne le dérivé correspondant du furfurane (*phénylacétyl-méthylfurfurane* en aig. f. à 56-57°. Eb. à 179° sous 18 mm. dont la *semicarbazone* f. à 251-252° et l'oxime f. à 111-112°. R. MARQUIS.

Acides pyromucique et isopyromucique. Action du perchlore de phosphore et du chlorure de phosphoryle; G. CHAVANNE (*C. R.*, t. 134, p. 1439; 16.6.1902). — L'ac. pyromucique donne avec PCl_5 un chlorure d'acide vrai : $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}-\text{COCl}$; l'acide isopyromucique se comporte différemment, il donne un éther phosphorique $\text{PO}(\text{OC}^3\text{H}^3\text{O}^2)^3$, prismes très réfringents f. à 138° , insol. H_2O et éther, sol. CHCl_3 , benzène, ac. acétique, éther acétique. Ce triéther est saponifié par l'eau en ac. isopyromucique et diéther; ce dernier est une poudre crist. sol. H_2O , alcool, insol. dans l'éther, il fond à $110-112^\circ$ et contient $1\text{H}_2\text{O}$ de cristallisation; il est acide à l'hélianthine comme le phosphate diéthylique. L'ensemble de ces faits et de ceux déjà publiés (*Bull.*, t. 25, p. 976) permet de conclure que l'ac. isopyromucique doit être un corps à fonction phénolique ou érolique.

R. MARQUIS.

Procédé de dosage alcalimétrique du méthylarsinate disodique ou arrhénal; A. ASTRUC (*C. R.*, t. 134, p. 660; 17.3.1902). — Le méthylarsinate de soude peut être dosé alcalimétriquement en prenant, comme indicateurs, le tournesol, le tournesol-orcine et surtout l'acide rosolique, le virage a lieu lorsque 1 moléc. d'acide monobasique a été ajoutée à 1 moléc. du sel. Le liquide est alors encore alcalin à l'hélianthine, mais le virage, avec cet indicateur, est fort peu net, il est peu net aussi avec la phtaléine.

R. MARQUIS.

Sur le gentiobiose; préparation et propriétés du gentiobiose cristallisé; Em. BOURQUELOT et H. HERISSEY (*C. R.*, t. 135, p. 290; 4.8.1902). — Pour préparer le gentiobiose, on dissout 10 gr. de gentianose dans 100 cc. SO^4H^2 à 2/1000; on chauffe au B.-M. bouillant 1/2 heure, on laisse refroidir, on neutralise par CO^3Ca , on filtre et on distille dans le vide. Le résidu est repris trois fois par 50 cc. chaque fois d'alcool absolu bouillant, afin d'éliminer le lévulose. Finalement, on reprend par 50 cc. d'alcool méthylique pur bouillant, on filtre bouillant et on laisse cristalliser. Le gentiobiose se rassemble en lentilles demi-sphériques, il est blanc, hygroscopique, amer, et fond à $85^\circ, 5-86^\circ$. Il contient 2 mol. d'alcool méthylique de cristallisation qui s'échappent à $100-115^\circ$, le produit anhydre possède alors la formule $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ et fond à $190-195^\circ$. Le gentiobiose crist. dans l'alcool méthylique est dextrogyre et présente le phénomène de la multirotation, le pouvoir rotatoire étant plus élevé au moment de la dissolution; le pouvoir rotatoire définitif est $\alpha_D = +8^\circ, 33$ (le produit contenant de

l'alcool de crist.). Le gentiobiose crist. anhydre dans l'alcool éthylique, le produit est dextrogyre et présente la multirotation, mais le pouvoir rotatoire est plus faible au moment de la dissolution; le pouvoir rotatoire définitif du gentiobiose anhydre est $\alpha_D = +9^\circ, 61$.

R. MARQUIS.

Sur un glucoside nouveau, l'aucubine, retiré des graines d'*Aucuba Japonica* L.; Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY (*C. R.*, t. 134, p. 1441; 16.6.1902). — L'extrait alcoolique des graines d'*aucuba* étant débarrassé d'alcool par distillation, est soumis à l'action de la levure de bière qui détruit le sucre de canne. Le liquide, décoloré et filtré, est évaporé à sec et le résidu est épuisé par de l'alcool à 95°. La solution abandonne bientôt le glucoside sous forme de cristaux allongés, groupés en houppes, f. à 181°. Il est sol. dans l'eau et l'alcool, son pouvoir rotatoire est $-173^\circ, 4$. L'aucubine ne réduit pas la liq. de Fehling, elle est hydrolysée par l'émulsine et SO_4H^2 dilué à chaud en donnant du dextrose, un corps d'une odeur pénétrante et un principe brun, insoluble dans l'eau.

R. MARQUIS.

Méthode permettant de séparer, des liquides animaux ou végétaux complexes, la plupart de leurs matières ternaires et plusieurs des bases qui peuvent les accompagner; S. DOMBROWSKI (*C. R.*, t. 135, p. 182; 21.7.1902). — Cette méthode est un perfectionnement de celle de M. Armand Gautier (*C. R.*, t. 128, p. 701), l'auteur en donne une application à l'urine normale.

R. MARQUIS.

Sur la mannite, les azotates et les alcaloïdes des urines normales; S. DOMBROWSKI (*C. R.*, t. 135, p. 244; 28.7.1902). — En appliquant la méthode précédemment indiquée, l'auteur a pu séparer de l'urine normale de l'homme : 1° des azotates, soit 2^{gr}, 5 à 5 gr. d' AzO_3Na pour 100 litres d'urine; 2° des alcaloïdes, parmi lesquelles la *cadavérine* et une base $\text{C}^7\text{H}^{15}\text{AzO}_2$, isolée à l'état de chloroplatinate; 3° de la mannite, environ 2 gr. pour 100 litres d'urine.

R. MARQUIS.

Le Gérant : PIERRE AUGER.

LISTE DES MEMBRES

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

POUR L'ANNÉE 1902

Président d'honneur :

M. M. BERTHELOT

Président :

M. MOISSAN

Vice-Présidents :

MM. CARNOT.
AUGER.

MM. HALLER.
ANDRÉ.

Secrétaires :

MM. BÉHAL.
BERTRAND.

Vice-Secrétaires :

MM. MOUREU (Ch.).
HÉBERT.

Trésorier :

M. PETIT.

Archiviste :

M. DESGREZ.

Membres du Conseil :

MM. HANRIOT.
MAQUENNE.
LAUTH.
HAMONET (l'abbé).
DELÉPINE.
LE CHATELIER.

MM. DUPONT (J.).
LEQUIN.
BOUVEAULT.
ENGEL.
VERNEUIL.
LINDET.

Membres du Conseil non résidents :

MM. DE COPPET, VIGNON, CAZENEUVE, SABATIER.

LISTE ALPHABÉTIQUE

DES

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

(1902)

Siège de la Société : Rue de Rennes, 41.

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT.)

MEMBRES BIENFAITEURS (1)

Date de la donation.		fr.
1888.	Silva (R. D.), a légué à la Société chimique sa bibliothèque et tous ses biens.	
1894.	Rigout , docteur en médecine, a légué à la Société chimique la nue propriété d'une rente annuelle de 1200 fr.	
1890.	Les exposants de la classe 49 de l'Exposition universelle de 1889.	8,000
1880.	Solvay et C^{ie} , manufacturiers, 34, rue du Prince-Royal, à Bruxelles (Belgique)	1,000
1894.	Solvay et C^{ie} , à Dombasle-sur-Meurthe	10,000
1880.	Compagnie de Saint-Gobain , 9, rue Sainte-Cécile, à Paris.	1,000
1894.	Compagnie de Saint-Gobain , 9, rue Sainte-Cécile, à Paris.	5,000
1894.	Perret (Michel), administrateur de Saint-Gobain, à Paris.	5,000
1894.	Engel (Alfred), à Mulhouse (Alsace).	5,000
1880.	Menier , manufacturier, député de Seine-et-Oise, 5, avenue Van-Dyck (décédé).	5,000
1894.	Menier , à Paris.	2,000
1880.	Poirrier , sénateur, manufacturier à Saint-Denis, 105, rue Lafayette.	5,000
1894.	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis	5,000
1894.	Scheurer-Kestner , sénateur, à Paris.	5,000
1894.	Fabrique de produits chimiques de Thann (Alsace). . .	2,000
1894.	Scheurer-Lauth et C^{ie} , à Thann (Alsace).	2,000
1894.	Scheurer (Albert), à Thann, (Alsace)	1,000
1894.	Scheurer (Oscar), à Thann (Alsace).	500

(1) Chaque année la Société chimique publie, en tête de la liste de ses membres, le nom des membres bienfaiteurs.

Date de la donation.	fr.
1894. Kestner et C ^{ie} , à Giromagny (Territoire de Belfort).	1,000
1894. Fabriques de produits chimiques du Nord (Lille).	3,000
1880. Kuhlmann (Frédéric), manufacturier à Lille (Nord) (décédé).	1,000
1894. Gillet et fils, à Lyon.	3,000
1894. Laire (G. de), à Paris.	3,000
1894. Adrian et C ^{ie} , à Paris.	2,000
1894. Banque de France, à Paris.	2,000
1894. Blanchisserie de Thaon (Vosges).	2,000
1894. Chiris (Léon), sénateur, à Paris.	2,000
1880. Compagnie des chemins de fer du Midi, 54, boulevard Haussmann	2,000
Compagnie des forges de Châtillon et de Commentry, 19, rue de La Rochefoucaud.	2,000
1894. Compagnie générale des produits chimiques du Midi, à Marseille	2,000
1894. Coppet (de), à Nice.	2,000
1894. Établissement Malétra, à Petit-Quévilly (Seine-Inférieure).	2,000
1894. Favre (Eugène), à Mulhouse (Alsace).	2,000
1894. Fabrique de produits chimiques de Dieuze (Alsace-Lor- raine).	2,000
1894. Klotz (Victor).	2,000
1894. Manufacture lyonnaise de matières colorantes, à Lyon.	2,000
1880. Pechiney et C ^{ie} , manufacturiers à Salindres (Gard)	1,000
1894. Pechiney et C ^{ie} (A.-R.), à Salindres (Gard)	2,000
1894. Pechiney et C ^{ie} (A.-R.), à Salindres (Gard)	500
1881. Rigaud et Chapoteau, 8, rue Vivienne.	1,000
1894. Rigaud (de la maison R. et Chap.), à Paris.	2,000
1894. Schaeffer et C ^{ie} à Pfaltatt (Alsace).	2,000
1881. Schaeffer (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace)	1,000
1894. Schaeffer (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace)	2,000
1889. Alvergnyat, décédé	1,000
1880. Armet-de-Lisle, manufacturier, 18, rue Malher	1,000
1894. Reliquat des opérations du Comité 19 de l'Exposition de Chicago.	1,500
1894-1901. Herran, 36, avenue Henri-Martin, Paris.	4,000
1894. Blin et Blin, à Elbeuf.	1,000
1880. Chambre syndicale des produits chimiques, place des Vosges, 9, à Paris.	1,000
1894. Chambre syndicale des produits chimiques, place des Vosges, 9, à Paris.	1,000
1894. Coignet et C ^{ie} , à Lyon	1,000
1894. Compagnie parisienne des couleurs d'aniline, à Paris.	1,000
1894. Compagnie générale du gaz, à Paris.	1,000
1880. Compagnie des salins du Midi, 84, rue de la Victoire	1,000
1894. Couvreur frères, à Paris.	1,000
1880. Dalsace, manufacturier, 6, rue Rougemont.	1,000
1894. Deschamps frères, à Vieux-Jeand'heurs (Meuse).	1,000
1880. Desmazures (Camille), manufacturier, à Paris (décédé).	1,000

Date de la donation.		fr.
1894.	Desmazures (Gustave), manufacturier, 8, rue du Parc-Royal, à Paris.	1,000
1894.	Desmoutis, Lemaire et C^{ie} , à Paris.	1,000
1894.	Doix Mulaton et Woef , à Lyon.	1,000
1880.	Dollfus (Eugène), à Mulhouse (Alsace)	1,000
1880.	Eichthal (A. d'), banquier, 42, rue des Mathurins.	1,000
1887.	Fontaine , 18, rue Monsieur-le-Prince, à Paris	1,000
1894.	Fumouze , à Paris.	1,000
1894.	Garnier et C^{ie} , à Lyon.	1,000
1880.	Gibert , de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher.	1,000
1880.	Grenet , de la maison Armet-de-Lisle, 1, rue de Courty.	1,000
1894.	Gros, Roman et C^{ie} , à Wisserling (Alsace).	1,000
1880.	Guimet , manufacturier, à Neuville-sur-Saône (Rhône).	1,000
1880.	Gunzburg (baron Horace de), 7, rue de Tilsitt, Paris.	1,000
1880.	Hachette , libraire-éditeur, (décédé).	1,000
1894.	Hébré et Girault , à Paris.	1,000
1881.	Hentsch, Lutscher et C^{ie} , banquiers, 66, rue de la Chaussée-d'Antin.	1,500
1892.	Holtzer (Marcel), aciéristes d'Unieux (Nièvre).	1,000
1894.	Koechlin frères , à Mulhouse (Alsace).	1,000
1894.	Lambiotte (Georges), à Prémery (Nièvre).	1,000
1894.	Le Bel (Achille).	1,000
1894.	Levainville et C^{ie} , à Paris.	1,000
1894.	Marchéville-Daguin et C^{ie} , à Paris.	1,000
1880.	Masson (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris	1,000
1894.	Masson (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris.	1,000
1894.	Mante, Legré et C^{ie} , à Marseille.	1,000
1894.	Max frères , à Paris.	1,000
1894.	Mines de Bouxwiller , à Laneuveville-devant Nancy	1,000
1894.	Origet et Destreicher , à Paris	1,000
1884.	Pharmacie Centrale de France , à Paris.	1,000
1895.	Petit (A.), trésorier de la Société chimique, à Paris	1,000
1894.	Périer-Lefranc , à Paris.	1,000
1894.	Pilon frères et Buffet , à Nantes.	1,000
1887.	Poulenc frères , manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple.	1,000
1894.	Poulenc frères , manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple.	1,000
1894.	Raffinerie Say , à Paris.	1,000
1894.	Renard, Corron, Bonnet et C^{ie} , teinturiers, 8, rue Lafont, à Lyon.	1,000
1894.	Schlumberger (Théodore), à Mulhouse (Alsace).	1,000
1894.	Société anonyme de produits chimiques de Saint-Denis , à Paris.	1,000
1894.	Société anonyme des verreries et manufactures de glaces d'Aniche (Nord).	1,000
1894.	Steiner (Charles), à Ribeauvillé (Alsace).	1,000
1875.	Suilliot (H.), président de la Chambre syndicale des produits chimiques 21, rue-Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie.	1,000

Date de donation.		fr.
1894.	Suilliot (H.), 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, à Paris.	1,000
1894.	Usines de produits chimiques de Hautmont (Nord).	1,000
1894.	Weiss Fries, à Kingersheim (Alsace).	1,000
1894.	Brasserie de Tantonville.	500
1894.	Lesieur, Desmarais frères, 42, rue des Mathurins, Paris.	500
1894.	Deutsch (les fils de A.).	500
1894.	Fenaille et Despeaux, à Paris.	500
1894.	Grands Moulins de Corbeil.	500
1894.	Guichard, sénateur, à Paris.	500
1894.	Lacroix et C ^{ie} (Antoine), à Trith-Saint-Léger (Nord).	500
1894.	Linot (P.), à Paris.	500
1894.	Marnas (J.-A.), à Thurins (Rhône).	500
1894.	Marquet, à Paris.	500
1894.	Société Lestaque, à Marseille.	500
1894.	Borax Company, à Maisons-Laffite.	500
1895.	Duclos, frères, fabricants de produits chimiques, à Marseille.	500
1894.	Prince (Amédée), à Paris.	200
1894.	Tancrède, à Paris.	200
1894.	Bardot, à Paris.	100
1894.	Berthier, à Paris.	100
1894.	Stamm, chimiste, à Wesserling (Alsace).	100

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS (1)

Date de l'admission.	
1873.	Ador (Émile), 53, rue du Stand, à Genève (Suisse).
1881.	André (Gustave), 140, boulevard Raspail, Paris (6 ^e) (*).
1883.	Arata (le Dr Pedro N.), directeur de la oficina quimica y profesor de quimica à la Faculté de Médecine de Buenos-Ayres, 2261, rue Rivadavia, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1884.	Arth (G.), professeur à la Faculté des sciences, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1887.	Aubergier, professeur à la Faculté de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1890.	Bardy, 32, rue du Général-Foy, Paris (8 ^e).
1893.	Baubigny, répétiteur à l'Ecole polytechnique, 1, rue Legoff, Paris (5 ^e).
1896.	Béhal (A.), professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie, secrétaire général de la Société, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6 ^e).

(1) Tout membre de la Société devient souscripteur perpétuel en versant une somme de 400 francs

(*) Le chiffre placé à la droite de l'adresse indique l'arrondissement.

Date
de
l'admission.

1886. **Bert de Lamarre**, analyste-chimiste et manufacturier, aux Barbades (Antilles anglaises).
1859. **Berthelot**, sénateur, membre de l'Institut, 3, rue Mazarine, Paris (6°).
1866. **Bolton** (H. Carrington), Cosmos Club, Washington, D. C. (États-Unis).
1874. **Bordet** (Lucien), 181, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
1868. **Boucarnat** (Gustave), agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 108, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
1879. **Bourgeois** (Léon), Dr ès sciences, répétiteur à l'Ecole polytechnique, 1, boulevard Henri IV, Paris (4°).
1858. **Caventou** (Eugène), membre de l'Académie de médecine, 43, rue de Berlin, Paris (8°).
1873. **Chandler** (C.-F.), Columbia-University, 116th St. et Amsterdam Ave, New-York (États-Unis).
1873. **Chatin** (Dr Joannès), maître de conférences à la Faculté des sciences, 174, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
1878. **Colby** (Ch. de), School of Mines, Columbia College East, 49, th. Street cor the Avenue, à New-York (U. S. A.).
1881. **Cloëz** (Charles), répétiteur à l'École polytechnique, 9, rue Guy-de-la-Brosse, Paris (5°).
1871. **Coppet** (de), villa de Coppet, rue Magnan, à Nice (Alpes-Maritimes).
1880. **Delattre** (Charles), 18, rue Visconti, Paris (6°).
1873. **Demarçay** (E.), 80, boulevard Malesherbes, Paris (8°).
1864. **Dewalque**, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1867. **Dupré** (Anatole), 36, rue d'Ulm, Paris (5°).
1890. **Etaix**, chef des travaux pratiques de chimie à la Faculté des sciences, 5, rue Lacépède, Paris (5°).
1879. **Fauconnier** (Ad.), professeur agrégé de la Faculté de médecine, 36, boulevard des Invalides, Paris (7°).
1893. **Ferrand** (Lucien), 68, rue Ampère, Paris (17°).
1894. **Gascard**, professeur à l'École de médecine, 33, boulevard Saint-Hilaire, à Rouen.
1880. **Gayon** (O.), professeur à la Faculté des sciences, directeur de la Station agronomique, 41, rue Permentade, Bordeaux (Gironde).
1890. **Genth** (F.-A.), professeur à l'Université, 103, Worth Front Street, Philadelphie (États-Unis).
1884. **Gernez** (D.), maître de conférences à l'École normale supérieure, 18, rue Saint-Sulpice, Paris (6°).
1873. **Gillet** (Fr.), manufacturier, à Izieux, par Saint-Chamond (Loire).
1879. **Girard** (Ch.), directeur du Laboratoire municipal, 2, rue de la Cité, Paris.
1883. **Godefroy** (l'abbé), ancien professeur à l'Institut catholique.
1876. **Gorgeu** (Alex.), 2, rue Duban, Paris (16°).
1883. **Gramont** (A. de), docteur ès sciences physiques, au Vignal, à Pau (Basses-Pyrénées), et 81, rue de Lille, Paris (7°).
1877. **Grawitz** (Sam.), 19, boulevard de Nogent, à Fontenay-sous-Bois (Seine).
1876. **Grosheintz** (Henri), maison Scheurer-Rott et C^{ie}, à Thann (Alsace).
1878. **Groves** (Charles-E.), secrétaire de l'Institut chimique de Londres, 352, Kennington Road, à Londres, S. E. (Angleterre).

Date
de
l'admission.

1879. **Guerlain** (Aimé), 15, rue de la Paix, Paris (2°).
1879. **Guerlain** (Gabriel), 19, rue Legendre, Paris (17°).
1893. **Guerlain** (Jacques), à Bécon-les-Bruyères (Seine).
1862. **Guignet**, directeur des teintures à la manufacture des Gobelins, 18, rue Lafitte, Paris (9°).
1859. **Guillaumet**, 27, quai National, à Suresnes (Seine).
1876. **Haller**, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 1, rue Le Goff, Paris (5°).
1887. **Hallopeau** (L.-A.), 4, cité de Varenne (51, rue de Varenne), Paris (7°).
1873. **Hanriot** (Maurice), membre de l'Académie de médecine, professeur agrégé à la Faculté de médecine, 4, rue Monsieur-le-Prince, Paris (6°).
1862. **Henry** (Louis), professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1877. **Houdard**, négociant en vins, 7, avenue de la République, Paris (11°).
1881. **Jayne**, 931, North Broad Street, à Philadelphie (États-Unis).
1859. **Jungfleisch** (Émile), professeur à l'École supérieure de pharmacie, 74, rue du Cherche-Midi, Paris (6°).
1891. **Knieder** (X.), administrateur délégué des établissements Malétra, Petit-Quevilly (Seine-Inférieure).
1895. **Laire** (Ed. de), 92, rue Saint-Charles, à Paris (12°).
1869. **Lalande** (F. de), 183, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
1860. **Lauth** (Ch.), 36, rue d'Assas, Paris (6°).
1869. **Le Bel** (Achille), 7, rue Amyot, Paris (5°).
1866. **Lecoq de Boisbaudran**, correspondant de l'Institut, 113, rue de Longchamp, Paris (16°).
1869. **Lieben** (Ad.), professeur à l'Université de Vienne (Autriche).
1884. **Leidié**, pharmacien en chef de l'hôpital Necker, 151, rue de Sèvres, Paris (15°).
1885. **Martin** (Louis de), au château de Montrebech, par Lezignan (Aude).
1870. **Micé**, recteur honoraire, professeur honoraire de l'Université, 7, rue Sansas, à Bordeaux (Gironde).
1887. **Michel** (Léopold), 128, avenue de Neuilly, Neuilly (Seine).
1880. **Morley** (Dr H.-Forster), directeur du laboratoire de chimie, à University College, 5, Lyndhurst Road Hampstead, à Londres, N. W. (Angleterre).
1901. **Moraut** (Barthélemy), préparateur à l'Institut de chimie de la Faculté des sciences, 267, avenue de Saxe, à Lyon (Rhône).
1866. **Murray**, professeur à la Faculté de médecine, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1875. **Nœlting** (Ern.), directeur de l'École municipale de chimie industrielle, à Mulhouse (Alsace).
1879. **Norton** (Dr Thomas-Herbert), consul des États-Unis, Mezreh, Mamour-et-ul-Aziz (Turquie d'Asie).
1884. **Osmond**, 83, boulevard de Courcelles, Paris (8°).
1860. **Petit** (A.), trésorier de la Société chimique, 8, rue Favart, Paris (2°).
1874. **Poorter** (E. de), chimiste, 4, rue des Moineaux, à Gand (Belgique).
1896. **Quiroga** (Athanasio), professeur à l'Université Calle Montevideo, 1031, à Buenos-Aires (République Argentine).
1878. **Rémont** (Albert), 91, avenue Niel, Paris (17°).

Date
de
l'admission.

1891. **Reverdy**, Laboratoire de chimie pure et appliquée, 80, rue de Coulmiers, à Nantes (Loire-Inférieure).
1889. **Richards** (Edgar), 341, West, 88 street, N. Y. New-York (Etats-Unis).
1875. **Richet** (Ch.), professeur à la Faculté de médecine, 15, rue de l'Université, Paris (7°).
1871. **Risler** (Eugène), directeur de l'Institut agronomique, 106 bis, rue de Rennes, Paris (6°).
1887. **Robin** (A.), professeur agrégé à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, 53, boulevard de Courcelles, Paris (8°).
1895. **Romilly** (de), 25, avenue Montaigne, Paris (8°).
1879. **Sabatier** (Paul), professeur de chimie à la Faculté des sciences, 4, allée des Zéphirs, à Toulouse (Haute-Garonne).
1888. **Scheurer** (Albert), à Thann (Alsace).
1880. **Tanret**, 14, rue d'Alger, Paris (1^{er}).
1899. **Tanret** (Georges), 14, rue d'Alger, Paris (1^{er}).
1887. **Viard** (Georges), professeur au lycée Louis-le-Grand, 51, boulevard du Montparnasse, Paris (14°).
1859. **Vigier** (Pierre), pharmacien, 70, rue du Bac, Paris (7°).
1874. **Vignon** (Léo), professeur à l'Université de Lyon (Rhône).
1879. **Villiers** (A.), agrégé à l'École de Pharmacie, 30, avenue de l'Observatoire, Paris (5°).
1876. **Waller** (Dr Elwyn-Ph.), 7, Franklin Place, Monistown, New Jersey (Etats-Unis).
1863. **Willm** (Ed.), professeur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1877. **Wilton** (Francis-Georges), ingénieur.

MEMBRES RÉSIDENTS

1880. **Adam** (Paul), 1, rue de Narbonne, Paris (7°).
1886. **Adet** (Constant), 8, rue Victor-Massé, Paris (9°).
1899. **Adnet**, constructeur d'appareils pour les sciences, 26, rue Vauquelin, Paris (5°).
1888. **Adrian** (L.-Alphonse), 11, rue de la Perle, Paris (3°).
1883. **Allain Le Canu** (Jules), 36, quai de Béthune, Paris (4°).
1901. **Ancel** (Louis), ingénieur des Arts et Manufactures, 28, avenue Raphaël, Paris (16°).
1888. **Armengaud** aîné, ingénieur civil, 21, boulevard Poissonnière, Paris (2°).
1837. **Armingeat** (Pierre), 10 bis, rue Piccini, Paris (16°).
1896. **Aronsohn** (Frédéric), 68, rue Claude-Bernard Paris (5°).
1875. **Aubin**, directeur au Laboratoire des Agriculteurs de France, 12, rue Pernelle, Paris (4°).
1894. **Audistère**, pharmacien de 1^{re} classe, 20, rue de Rivoli, Paris (4°).
1888. **Auger** (V.), 25, rue Humboldt, Paris (14°).

Date
de
l'admission.

1894. **Barbier**, 19, rue Louis-le-Grand, Paris (2°).
1899. **Barillé**, pharmacien principal de l'armée, 140, rue du Faubourg-Poissonnière, Paris (10°).
1876. **Barruel** (Paul), industriel, 70, rue d'Alleray, Paris (15°).
1891. **Bayrac**, professeur agrégé au Val-de-Grâce, 66, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris (6°).
1861. **Béchamp**, 15, rue Vauquelin, Paris (5°).
1889. **Becquet** (C.), 5, rue Jacques-Dulud, Neuilly (Seine).
1882. **Bémont** (Gustave), 21, rue Cardinal-Lemoine, Paris (5°).
1859. **Bérard** (Paul), 2, rue Casimir-Delavigne, Paris (6°).
1897. **Berger**, 31, rue Denfert-Rochereau, Paris (5°).
1894. **Berlemont** (C.), constructeur d'appareils de chimie, 11, rue Cujas, Paris (5°).
1896. **Bernard**, ingénieur-chimiste, 86, rue d'Amsterdam, Paris (8°).
1896. **Berte**, chimiste, 8 bis, avenue de Villeneuve-le-Roi, à Thiais (Seine).
1898. **Berthe**, pharmacien, 71, rue Saint-Antoine, Paris (4°).
1900. **Berthelot** (Daniel), professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, 3, rue Mazarine, Paris (6°).
1891. **Bertrand** (Gabriel), chef du service de chimie biologique à l'Institut Pasteur, 24, rue Dutot, Paris (15°).
1874. **Bidet** (André), 96, boulevard Saint-Germain, Paris (5°).
1899. **Bidet** (Félix), 8, rue des Écoles, Paris (5°).
1899. **Binet du Jassonneix** (Armand), 9, rue Berthollet, Paris (5°).
1899. **Blanchard**, pharmacien, 89, rue de Vanves, Paris (14°).
1896. **Blanc** (C.), 11, rue Gavarni, Paris (16°).
1892. **Blondel**, 283, boulevard Raspail, Paris (14°).
1888. **Bockairy** (M.), chimiste au Laboratoire municipal, 51, rue St André-des-Arts, Paris (6°).
1898. **Bonjean** (Edmond), chef du Laboratoire du comité consultatif d'hygiène publique de France (ministère de l'Intérieur), 20, boulevard Montparnasse, Paris (15°).
1897. **Bordé** (Paul), ingénieur-opticien, 29, boulev. Haussmann, Paris (9°).
1896. **Boudouard** (Octave), préparateur du cours de chimie minérale au Collège de France, 84, rue Monge, Paris (5°).
1899. **Bougault**, chef de laboratoire à la Pharmacie centrale des hôpitaux, 47, quai des Tournelles, Paris (5°).
1897. **Bouhard**, 30, avenue de l'Observatoire, Paris (5°).
1859. **Bouilhet**, 56, rue de Bondy, Paris (10°).
1897. **Bourgeois** (R.), 29, rue des Petites-Ecuries, Paris (10°).
1885. **Bouveault**, 97, rue Monge, Paris (5°).
1877. **Bréal** (Émile), 71, rue de Buffon, Paris (5°).
1901. **Brenans**, pharmacien, 1, rue Dalouvain, Paris (19°).
1894. **Brissemoret**, chef de laboratoire à l'Académie de médecine, 58, rue La Fontaine, Paris (16°).
1891. **Brissonnet**, licencié ès sciences, pharmacien de 1^{re} classe, 31, rue de Maubeuge, Paris (9°).
1892. **Brochet**, préparateur à l'École de physique et de chimie, 65, boulevard Arago, Paris (13°).
1889. **Brun** (Étienne), 13, rue du Château-d'Eau, Paris (10°).

Date
de
l'admission.

1894. **Buchet**, directeur de la Pharmacie centrale de France, rue de Jouy, Paris (4°).
1895. **Bugniot**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux, 34, rue de la Ville-L'Évêque, Paris (8°).
1886. **Bullier** (L.), 64, rue Gay-Lussac, Paris (5°).
1899. **Caffin**, 9, rue Lagrange, Paris (5°).
1890. **Cambier**, 6, rue Rataud, Paris (5°).
1888. **Carez** (Henri), 157, boulevard Haussmann, Paris (8°).
1873. **Carnot**, membre de l'Institut, ingénieur des mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris (6°).
1896. **Carrion**, chef de laboratoire à l'hôpital Saint-Antoine, Paris (12°).
1895. **Chabaud** (Victor), constructeur d'instruments de précision, 58, rue Monsieur-le-Prince, Paris (6°).
1896. **Charabot** (E.), docteur ès sciences, 35, rue Monge, Paris (5°).
1893. **Charon**, 27, rue des Boulangers, Paris (5°).
1888. **Chassevant** (Allyre), professeur agrégé à la Faculté de médecine, 21, rue du Mont-Thabor, Paris (1^{er}).
1888. **Chastaing** (P.), professeur agrégé à l'École de pharmacie, pharmacien en chef de l'hôpital de la Pitié, 1, rue Lacépède, Paris (5°).
1896. **Chenal**, 22, rue de la Sorbonne, Paris (5°).
1898. **Chesneau** (Gabriel), ingénieur en chef des mines, professeur à l'École des mines, 18, rue des Pyramides, Paris (1^{er}).
1889. **Choay**, pharmacien, 77, rue des Fourneaux, Paris (15°).
1863. **Christoffe**, 56, rue de Bondy, Paris (10°).
1883. **Claudon** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, 15, rue Hégésippe-Moreau, Paris (18°).
1858. **Clermont** (Ph. de), 38, rue du Luxembourg, Paris (6°).
1889. **Clermont** (Arthur), docteur ès sciences, 6, rue de l'Université, Paris (7°).
1894. **Cochin** (Denys), député, 53, rue de Babylone, Paris (7°).
1900. **Coffinier** (Charles), chef de fabrication à la Société anonyme de produits chimiques de Saint-Denis, 149, rue Lafayette, Paris (10°).
1899. **Colani**, 19, rue Vauquelin, Paris (5°).
1879. **Colson** (Albert), examinateur à l'École Polytechnique, 47, rue de Vaugirard, Paris (6°).
1886. **Combes** (Charles), 15, rue Béra, Paris (6°).
1897. **Copaux**, chef adjoint des travaux pratiques de chimie à l'École de physique et de chimie industrielles, 2, rue Cassini, Paris (14°).
1897. **Cordier** (P.-L.), pharmacien, 27, rue de la Villette, Paris (19°).
1894. **Cornette**, pharmacien, 137, rue Nationale, Paris (13°).
1897. **Corriez**, pharmacien, 294, rue de Belleville, Paris (20°).
1900. **Coste**, préparateur à la Faculté des sciences, 30, rue Monsieur-le-Prince, Paris (6°).
1897. **Couturieux** (Charles), pharmacien, 3, rue Washington, Paris (8°).
1897. **Croulard** (Georges), 70, rue Saint-Maur, Paris (11°).
1900. **Daguin** (Arthur), pharmacien de 1^{re} classe, 5, rue des Remises, à Saint-Maur-les-Fossés (Seine).
1891. **Dardanne** (Alfred), pharmacien, 42, quai d'Orléans, Paris (4°).

Date
de
l'admission.

1884. **Darzens** (Georges), répétiteur à l'École Polytechnique, 22, avenue Ledru-Rollin, Paris (12°).
1864. **Davanne**, 82, rue des Petits-Champs, Paris (2°).
1897. **Debierne**, 19, rue de Savoie, Paris (6°).
1896. **Defacqz**, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, 7, rue du Vieux-Colombier, Paris (6°).
1859. **Dehérain** (P.-P.), membre de l'Institut, 1, rue d'Argenson, Paris (8°).
1874. **Delachanal**, 66, rue du Cardinal-Lemoine, Paris (5°).
1898. **Delange**, interne en pharmacie à l'asile de Ville-Évrard, à Neuilly-sur-Marne (Seine).
1894. **Delépine**, interne à l'hôpital de la Maternité, Paris (14°).
1891. **Demont**, 77, rue Gravel, à Levallois-Perret (Seine).
1888. **Demoussy**, 10, rue Chaptal, à Levallois-Perret (Seine).
1861. **Depouilly** (Paul), 63, rue des Martyrs, Paris (9°).
1900. **Desfontaines** (Marcel), 12, quai de la Mégisserie, Paris (1^{er}).
1901. **Desmots** (Henri), interne en pharmacie à l'asile de Ville-Evrard, à Neuilly-sur-Marne (Seine).
1895. **Desprez** (G.), pharmacien de 1^{re} classe, 115, rue Saint-Honoré, Paris (1^{er}).
1891. **Desesquelle** (Dr), 14, rue de Beaune, Paris (7°).
1891. **Desgrez**, professeur agrégé à la Faculté de Médecine, 240, rue Saint-Jacques, Paris (5°).
1893. **Despierres** (Albert), 21, rue Bréa, Paris (6°).
1893. **Desvignes**, pharmacien, 42, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris (10°).
1884. **Didier** (Paul), Dr ès sciences, examinateur d'admission à l'École spéciale militaire, 5, rue de la Santé, Paris (14°).
1893. **Didier** (Gaston), 69 bis, boulevard de Courcelles, Paris (8°).
1878. **Dietz** (Henri), 173, rue de Charenton, Paris (12°).
1898. **Dimitri** (Georges), premier préparateur au Laboratoire du comité consultatif d'hygiène publique de France (ministère de l'Intérieur), 5, rue Victor-Considérant, Paris (14°).
1888. **Ditte**, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 9, rue du Val-de-Grâce, Paris (5°).
1889. **Dubosc frères et Subert**, fabricants de produits chimiques, 17, passage Duranton, Paris (15°).
1897. **Dufau**, 55, rue du Cherche-Midi, Paris (6°).
1897. **Duffourc**, pharmacien de 1^{re} classe, 19, rue Drouot, Paris (9°).
1901. **Dumesnil** (Ernest), pharmacien, 24, rue du Pont-Louis-Philippe, Paris (4°).
1892. **Dupont** (Justin), 1, rue Gambetta, Boulogne-sur-Seine.
1893. **Dupont** (François), 156, boulevard Magenta, Paris (9°).
1898. **Dupuy** (Eugène), 23, rue des Boulangers, Paris (5°).
1897. **Duval**, licencié ès sciences, 40, boulevard Malesherbes, Paris (8°).
1888. **Eliacheff** (M^{me} Pauline), 2, rue Bara, Paris (6°).
1879. **Engel**, professeur à l'École centrale, 35, avenue de Breteuil, Paris (7°).
1895. **Esménard**, pharmacien, 169, rue d'Allemagne, Paris (19°).
1898. **Esménard** (Émile), pharmacien, 73, rue Oberkampf, Paris (11°).
1875. **Etard** (A.), examinateur à l'École polytechnique, 14, rue Monsieur-le-Prince, Paris.

Date
de
l'admission.

1880. **Expert-Besançon**, manufacturier, 187, rue du Château-des-Rentiers, Paris (13^e).
1885. **Famel (Pierre)**, pharmacien, 86, rue de la Réunion, Paris (20^e).
1901. **Faure**, pharmacien, 26, rue des Petits-Champs, Paris (2^e).
1897. **Favier**, professeur à l'école Duvignau, 13, rue Cavallotti, Paris (18^e).
1894. **Fermé (G.)**, 10, rue Auber, Paris (9^e).
1880. **Fernbach (Aug.)**, 3, square du Croisic, Paris (15^e).
1898. **Ferré**, pharmacien, 142, boulevard Saint-Germain, Paris (6^e).
1872. **Fèvre (Albert)**, fabrique de produits chimiques, au Pecq (S.-et-O.).
1880. **Fiévet (Gustave)**, 53, rue Réaumur, Paris (2^e).
1897. **Flatau (J.)**.
1898. **Fosse**, 16, boulevard Saint-Germain, Paris (5^e).
1892. **Freundler**, docteur es sciences, chef des travaux à la Faculté des sciences, 45, avenue de l'Observatoire, Paris (14^e).
1867. **Fumouze (Armand)**, 78, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris (10^e).
1890. **Garnier (Charles)**, pharmacien, 16, rue Royale, Paris (8^e).
1891. **Gasselin**, pharmacien en chef à la Maison municipale de la Santé, 200, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris (10^e).
1868. **Gautier (Arm.)**, membre de l'Institut, 10, rue de Varenne, Paris (7^e).
1883. **Gautier (Henri)**, 192, rue de Vaugirard, Paris (15^e).
1898. **Gigon (André)**, docteur en médecine, 7, rue Coq-Héron, Paris (1^{er}).
1901. **Girard (Pierre)**, pharmacien de 1^{re} classe, 50, rue des Lombards, Paris (1^{er}).
1884. **Giraud (H.)**, chef du Laboratoire de la Compagnie des chemins de fer de l'Est, 23, rue du Grand-Prieuré, Paris (11^e).
1891. **Glaise**, pharmacien, 1, rue Etienne-Dolet, Paris (20^e).
1894. **Gobert**, pharmacien, 40, rue des Acacias, Paris (17^e).
1896. **Gorges**, pharmacien, 72, boulevard de Strasbourg, Paris (10^e).
1892. **Granger**, 9, rue Gounod, Paris (17^e).
1888. **Grimbert**, pharmacien en chef de l'hôpital Cochin, 47, rue du Faubourg-Saint-Jacques, Paris (14^e).
1893. **Griner**, préparateur à la Faculté des sciences, 48, rue Gay-Lussac, Paris (5^e).
1900. **Griveau**, chef adjoint des travaux chimiques à l'École centrale des arts et manufactures, 8, rue Littré, Paris (6^e).
1891. **Guerbet**, pharmacien en chef de l'hôpital Bichat, 20, place des Baignolles, Paris (17^e).
1896. **Guichard (Marcel)**, 3, rue Michelet, Paris (6^e).
1897. **Guinet**, pharmacien, 1, passage Saulnier, Paris (9^e).
1888. **Hamonet (l'abbé J.)**, professeur à l'Institut catholique, 74, rue de Vaugirard, Paris (6^e).
1900. **Haudepin (Eugène)**, 14, rue du Marché, à Malakoff (Seine).
1834. **Hautefeuille**, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 28, rue du Luxembourg, Paris (6^e).
1893. **Hazard**, ingénieur, 20, rue Fessart, à Boulogne-sur-Seine (Seine).
1893. **Hébert (Alexandre)**, préparateur aux travaux pratiques de chimie à la Faculté de médecine, 14, rue Berthollet, Paris (5^e).
1899. **Héret**, pharmacien en chef de l'hôpital Trousseau, 89, rue de Charonton, Paris (12^e).

Date
de
l'admission.

1874. **Herran**, 36, avenue Henri-Martin, Paris (16^e).
 1887. **Herrenschmidt**, 66, rue des Marais, Paris (10^e).
 1868. **Horsin-Déon** (Paul), 12, rue Tournefort, Paris (5^e).
 1900. **Hubac**, pharmacien, 56, rue des Dames, Paris (17^e).
 1897. **Jaboin**, pharmacien, 27, rue Miromesnil, Paris (8^e).
 1891. **Jannettaz** (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures, répétiteur à l'École Centrale, 68, rue Claude-Bernard, Paris (5^e).
 1880. **Jay** (Henri), 20, rue Gallois, Paris (12^e).
 1897. **Jean**, 161, boulevard Montparnasse, Paris (6^e).
 1897. **Joanin** (Albert), 272, boulevard Raspail, Paris (14^e).
 1895. **Joannis**, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, chargé de cours à la Faculté des sciences, 7, rue des Imbergères, à Sceaux (Seine).
 1891. **Jourdin**, avenue de l'Est, au Parc-Saint-Maur (Seine).
 1899. **Kayser**, docteur ès sciences, directeur du Laboratoire des fermentations, à l'Institut national agronomique, 9 bis, rue d'Assas, Paris (6^e).
 1898. **Kling** (André), 9, rue de Navarre, Paris (5^e).
 1894. **Klotz** (Henry), 12, rue de Tilsitt, Paris (8^e).
 1873. **Kreiss** (Adolphe), administrateur directeur des Brasseries de la Meuse, Sèvres (Seine-et-Oise).
 1897. **Labbé**, 30, rue du Luxembourg, Paris (6^e).
 1898. **Lacombe** (Henri), 13 et 15, avenue des Gobelins, Paris (5^e).
 1895. **Lafay** (Dr), 54, rue de la Chaussée-d'Antin, Paris (9^e).
 1892. **Laffitte** (Vincent de), docteur ès sciences, 2, square du Roule, Paris (8^e).
 1884. **Lafont**, pharmacien en chef de la Maternité, 119, boulevard de Port-Royal, Paris (14^e).
 1871. **Laire** (G. de), 92, rue Saint-Charles, Paris (15^e).
 1897. **Lambert**, 4, rue de la Tour-des-Dames, Paris (9^e).
 1882. **Landrin** (Édouard), 76, rue d'Amsterdam (9^e).
 1890. **Lantz**, 115, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (établissement Poirrier et d'Alsace).
 1897. **Lanzenberg**, 16, rue de l'Arbalète, Paris (5^e).
 1892. **Lapicque** (Auguste), licencié ès sciences, 15, rue de l'Odéon, Paris (6^e).
 1891. **Lapresté** (Auguste), professeur au lycée Buffon, 7, rue Nicolas-Charlet, Paris (15^e).
 1895. **Lasne** (Henri), ingénieur des arts et manufactures, 10, passage Saulnier, Paris (9^e).
 1881. **Laugier** (Prosper), préparateur de physique au Muséum, 15, rue des Vallées, à Brunoy (Seine-et-Oise).
 1897. **Laurent**, 134, rue d'Assas, Paris (6^e).
 1901. **Layraud**, pharmacien, 23, rue de Varenne, Paris (7^e).
 1896. **Lebeau** (Paul), professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6^e).
 1898. **Lecarme**, 118, rue de Vaugirard, Paris (6^e).
 1878. **Le Chatelier** (H.), professeur au Collège de France et à l'École des mines, 73, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris (6^e).

Date
de
l'admission.

1901. **Lecorneur**, pharmacien, 65, rue Monge, Paris (5°).
1388. **Léger** (E.), pharmacien en chef de l'hôpital Beaujon, 208, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris (8°).
1898. **Le Goff** (Dr J.), 48, boulevard Saint-Germain, Paris (5°).
1364. **Lemoine** (Georges), membre de l'Institut, professeur à l'Ecole polytechnique, ingénieur en chef des ponts et chaussées, 76, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris (6°).
1897. **Lépineois**, pharmacien de 1^{re} classe, 2, rue de La Vrillière, Paris (1^{er}).
1895. **Lequin**, 94, rue Jouffroy, à Paris (17°).
1901. **Lerat**, interne en pharmacie, 111, boulevard de Port-Royal, Paris (14°).
1888. **Leroy**, professeur au lycée Michelet, 245, boulevard Raspail, Paris (14°).
1889. **Lespiau**, agrégé de l'Université, 61, rue Claude-Bernard, Paris (5°).
1888. **Lextreit**, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Antoine, Paris (12°).
1860. **Lhote** (L.), 16, rue Chanoinesse, Paris (4°).
1882. **Lindet** (Léon), professeur à l'Institut national agronomique, boulevard Saint-Germain, 108, Paris (6°).
1874. **Livache**, ingénieur civil, 24, rue de Grenelle, Paris (7°).
1900. **Locquin** (René), chimiste, 17, rue Le Verrier, Paris (6°).
1885. **Lodin**, ingénieur des mines, 16, rue Desbordes-Valmore, Paris (16°).
1898. **Loiseau**, 7, rue du Rocher, Paris (8°).
1901. **Longuet**, pharmacien de 1^{re} classe, 50, rue des Lombards, Paris (1^{er}).
1888. **Lorilleux** (Ch.), à Puteaux (Seine).
1897. **Loyer**, étudiant à la Faculté des sciences, 147, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
1859. **Luynes** (Victor de), professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 16, rue de Bagneux, Paris (6°).
1888. **Macquaire** (P.), directeur de la maison Defresne, 2, rue du Château, aux Lilas (Seine).
1874. **Magnier de la Source**, 46, boulevard Jourdan, Paris (14°).
1901. **Mailhe** (Amable), chimiste, 4, rue Jacques-Cœur, Paris (4°).
1888. **Maillard**, 66, rue Escudier, à Boulogne-sur-Seine.
1897. **Malet**, 12, rue Guichard, Paris (16°).
1895. **Mallèvre** (Alfred), directeur du Laboratoire de physiologie et de zootechnie de l'Institut agronomique de Joinville-le-Pont, 64, rue Claude-Vellefaux, Paris (10°).
1901. **Manson** (Henri-Ferdinand), pharmacien de 1^{re} classe, chimiste analyste diplômé de l'Institut Pasteur, 37, rue Galilée, Paris (16°).
1881. **Maquenne** (Léon), professeur au Muséum, 82, boulevard Beaumarchais, Paris (11°).
1892. **Marage**, docteur en médecine et docteur ès sciences, 10, rue Duphot, Paris (1^{er}).
1899. **March**, 46, rue Monge, Paris (5°).
1894. **Marboutin** (Félix), 78, boulevard Saint-Michel, Paris (6°).
1901. **Marguery**, interne à l'hôpital Ricord, 111, boulevard de Port-Royal, Paris (14°).
1896. **Marie** (Ch.), préparateur à la Faculté des sciences, 71 bis, rue de Vaugirard, Paris (6°).
1897. **Marquis** 28 avenue des Gobelins, Paris (5°).

Date
de
l'admission.

1900. **Martin** (Adolphe), pharmacien, 7, rue Lesdiguières, Paris (4^e).
 1900. **Martine** (Camille), licencié ès sciences, 7, rue de Lécuse, Paris (17^e).
 1890. **Massignon**, ingénieur, 16, rue de l'Épinette, à Saint-Mandé (Seine).
 1899. **Masson**, 2, rue de Lisbonne, Paris (8^e).
 1891. **Matignon**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 18, boulevard Carnot, à Bourg-la-Reine (Seine).
 1881. **Max** (A.), 31, rue des Petites-Écuries, Paris (10^e).
 1898. **Mayaud**, pharmacien de 1^{re} classe, ancien interne des hôpitaux, 70, boulevard Malesherbes, Paris (8^e).
 1888. **Meillère** (G.), pharmacien en chef de l'hôpital Tenon, rue de Chine, Paris (20^e).
 1890. **Mercier**, pharmacien, 158, rue Saint-Jacques, Paris (5^e).
 1874. **Mermet**, agrégé de l'Université, 8, quai Henri IV, Paris (4^e).
 1887. **Meslans** (Maurice), 59, quai de la Baronnie, à Ablon (Seine-et-Oise).
 1883. **Meunier** (Jean), D^r ès sciences, chef des travaux chimiques à l'École centrale, 15, rue des Écoles, Paris (5^e).
 1898. **Meyer** (Raymond), 14, rue Mayet, Paris (6^e).
 1894. **Midy**, pharmacien de 1^{re} classe, 113, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris (8^e).
 1897. **Miremont**, 149, boulevard Saint-Germain, Paris (6^e).
 1892. **Moche** (Georges), ingénieur chimiste, licencié ès sciences physiques, 29, rue du Château-d'Eau, Paris (10^e).
 1877. **Moissan** (Henri), membre de l'Institut, 7, rue Vauquelin, Paris (5^e).
 1902. **Moniotte** (Maurice), préparateur au laboratoire de M. Moissan, 104, rue Saint-Maur, Paris (11^e).
 1888. **Montlaur** (comte de), ingénieur des Arts et Manufactures.
 1897. **Montreuil**, 19, boulevard Magenta, Paris (10^e).
 1901. **Mounié**, pharmacien, à Antony (Seine), et 1, rue Mariotte, Paris (17^e).
 1899. **Moog**, préparateur à la Faculté de médecine, 67, rue Condorcet, Paris (9^e).
 1897. **Morard**, 4, place du Commerce, Paris (15^e).
 1890. **Moreigne** (Henri), 55, boulevard Pasteur, Paris (15^e).
 1897. **Mottheau** (Émile-Laurent), 54, rue d'Assas, Paris (6^e).
 1897. **Mouneyrat**, 171, rue Saint-Jacques, Paris (5^e).
 1890. **Moureu** (Charles), docteur ès sciences, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, 84, boulevard Saint-Germain, Paris (5^e).
 1896. **Mourlot** (A.), licencié ès sciences, 5, rue Herschel, Paris (6^e).
 1872. **Muntz** (Achille), membre de l'Institut, professeur à l'Institut agronomique, 14, rue de Condé, Paris (6^e).
 1892. **Muttele** (Fernand), ingénieur chimiste, docteur ès sciences, 98, rue de Paris, à Vincennes (Seine).
 1891. **Nägeli** (Ernest), 31, rue Buffon, Paris (5^e).
 1902. **Nicolardot** (Paul), lieutenant d'artillerie, 22, rue d'Assas, Paris (6^e).
 1897. **Néculcéa** (Eugène), 35, rue des Écoles, Paris.
 1894. **Nietzberg**, 18 bis, rue Denfert-Rochereau, Paris (5^e).
 1883. **Ogier** (Jules), membre du Comité consultatif d'hygiène publique, chef du laboratoire de toxicologie, à la Préfecture de police, 49, rue de Bellechasse, Paris (7^e).

Date
de
l'admission.

1874. **Olivier** (Louis), docteur ès sciences, directeur de la *Revue générale des sciences pures et appliquées*, 22, rue du Général-Foy, Paris (8°).
1893. **Oliviero**, ex-préparateur à l'École de Pharmacie, 21, boulevard du Cours-La-Reine, à Boulogne-sur-Seine.
1891. **Otto** (Marius), 101, boulevard Murat, Paris (16°).
1899. **Ouvrard**, sous-chef de laboratoire à la Faculté des sciences, Paris.
1896. **Pagès**, 34, boulevard Henri IV, Paris (4°).
1873. **Parisse**, 49, rue Fontaine-au-Roi, Paris (11°).
1892. **Parra Mantois**, maître verrier, 30, rue Lebrun, Paris (13°).
1887. **Patein**, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, Paris (10°).
1899. **Paix-Séailles** (Charles), étudiant ès sciences, 159 bis, boulevard Montparnasse, Paris (6°).
1890. **Pécharde**, chargé de cours à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris (6°).
1900. **Perraudin**, pharmacien, 70, rue Legendre, Paris (17°).
1899. **Perret**, préparateur à la Faculté de médecine, 7, rue Guy-de-la-Brosse, Paris (5°).
1899. **Philippe** (Louis), préparateur au Muséum, 41, rue Censier, Paris (5°).
1897. **Picot-la-Beaume**, 61, rue Madame, Paris (6°).
1898. **Pillet** (Louis), 16, rue Saint-Merri, Paris (4°).
1889. **Pointet** (Gaston), chimiste, à Villeneuve-la-Garenne (Seine).
1893. **Polonowsky** (Max.), villa Médicis, 35, rue de l'Arbalète, Paris (5°).
1894. **Ponsot** (A.), docteur ès sciences, professeur au lycée Janson de Sailly, 26, rue Gustave-Courbet, Paris (16°).
1875. **Portes**, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Louis, 40, rue Bichat, Paris (10°).
1888. **Poulenc** (Camille), docteur ès sciences, 115, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
1898. **Pouret**, 81, Grande-Rue, à Boulogne-sur-Seine (Seine).
1870. **Prud'homme** (M.), 78, avenue de la Grande-Armée, Paris (17°).
1872. **Prunier**, directeur de la Pharmacie centrale des hôpitaux, 47, quai de la Tournelle, Paris (5°).
1901. **Quennessen** (L.), 15, avenue de Tourville, Paris (7°).
1896. **Quillard** (Charles), 52, avenue des Gobelins, Paris (13°).
1898. **Radais** (A.), pharmacien, 18, rue de Ménilmontant, Paris (20°).
1901. **Rasetti**, pharmacien, 20, rue Jouvenet, Paris (16°).
1894. **Régnard** (Dr Paul), professeur à l'Institut agronomique, directeur-adjoint du laboratoire de physiologie à la Sorbonne, 224, boulevard Saint-Germain, Paris (7°).
1901. **Rengade** (Etienne), licencié ès sciences, 90, rue d'Assas, Paris (6°).
1892. **Réquier**, pharmacien en chef de l'Asile de Villejuif (Seine).
1864. **Riban** (J.), professeur adjoint à la Faculté des sciences, professeur à l'École des Beaux-Arts, 85, rue d'Assas, Paris (6°).
1898. **Richaud**, pharmacien en chef de l'hospice d'Ivry (Seine).
1897. **Riche** (Ch.), 6, rue Hallé, Paris (14°).
1893. **Rivals** (Paul), docteur ès sciences, 201, boulevard Malesherbes, Paris (17°).

Date
de
l'admission.

1895. **Robert** (Ernest), Manufacture de teinture, 61, avenue de Choisy, Paris (13^e).
1897. **Robin**, pharmacien, 22, boulevard Saint-Germain, Paris (5^e).
1899. **Rochat**, ingénieur, 2, rue du Marché-Saint-Honoré, Paris (1^{er}).
1900. **Rochu-Méry**, pharmacien, 133, rue du Cherche-Midi, Paris (15^e).
1897. **Roques** (Ferdinand), pharmacien de 1^{re} classe, 36, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris (4^e).
1898. **Rosenberg** (Martin N.), 18, rue du Chemin-dé-Fer, à Arcueil (Seine).
1886. **Roux** (Adolphe), 14, rue d'Amsterdam, Paris (9^e).
1897. **Roy**, 10, rue de Siam, Paris (16^e).
1898. **Rubenovitch**, préparateur à la Faculté des Sciences, 50, rue Lhomond, Paris (5^e).
1886. **Saint-Pierre** (Octave), 33, boulevard Henri IV, Paris (4^e).
1889. **Sauvageot** (Louis-Auguste), 96, avenue Philippe-Auguste, Paris (11^e).
1897. **Sauvalle**, 8, boulevard des Capucines, Paris (9^e).
1900. **Sazerac** (Robert), licencié ès sciences, 55, rue Claude-Bernard, Paris (5^e).
1861. **Schlœsing** (Th.), membre de l'Institut, 67, quai d'Orsay, Paris (7^e).
1890. **Schlumberger** (E.), 20, rue de la Cure, Paris (16^e).
1899. **Schmitt**, docteur en médecine, 6, rue Villersexel, Paris (7^e).
1900. **Séguard**, 120, rue Michel-Ange, Paris (16^e).
1900. **Silz** (Eugène), secrétaire de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie, 156, boulevard Magenta, Paris (10^e).
1893. **Simon** (Louis), 45, rue d'Ulm, Paris (5^e).
1901. **Sommelet**, interne à l'hôpital Ricord, 111, boulevard de Port-Royal, Paris (14^e).
1880. **Soret** (Lucien), directeur de l'usine Poulenc frères, 1, route de Vitry, à Ivry-sur-Seine.
1897. **Soulès**, 28, place des Vosges, Paris (4^e).
1897. **Tabariès de Grandsaignes**, membre de la Société géologique de France, 30, rue de Civry, Paris (16^e).
1901. **Tallon** (Emile), licencié ès sciences, pharmacien de 1^{re} classe, au Perreux (Seine).
1897. **Tardy**, pharmacien de 1^{re} classe, 7, avenue Marceau, Paris (16^e).
1893. **Target** (Émile), 26, rue Saint-Gilles, Paris (3^e).
1901. **Tarible**, docteur de l'Université, pharmacien, 3, boulevard Saint-André-des-Arts, Paris (6^e).
1893. **Tassilly**, chef des travaux à l'École de physique et de chimie, 6, rue des Ursulines, Paris (5^e).
1874. **Thénard** (baron Arnould), 6, place Saint-Sulpice, Paris (6^e).
1896. **Thibault** (Paul), pharmacien de 1^{re} classe, licencié ès sciences, préparateur à l'École de pharmacie, 13, rue Michelet, Paris (6^e).
1899. **Thompson** (Albert), chimiste, 51, rue de Passy, Paris (16^e).
1897. **Tiffeneau**, interne à l'hôpital Boucicaut, rue de la Convention, Paris (15^e).
1892. **Tilly** (Jean), 1, rue Nouvelle-du-Parc, à Arcueil-Cachan (Seine).
1897. **Tissier**, 4, rue Thiboumery, Paris (15^e).
1897. **Tribot**, 54, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris (4^e).

Date
de
l'admission.

1887. **Trillat**, 5, rue Alboni, Paris (16°).
 1895. **Triollet**, pharmacien, 31, rue Bonaparte, Paris (6°).
 1897. **Tripier**, pharmacien de 1^{re} classe.
 1859. **Troost** (L.), membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris (6°).
 1900. **Umbgrove**, 18, rue Duperré, Paris (9°).
 1901. **Vacher** (Léon), interne à la Maison de santé, 45, rue Caumartin, Paris (9°).
 1896. **Valeur** (Amand), 142, boulevard Montparnasse, Paris (14°).
 1890. **Van-Eijk**, Place de Javaux, Ile Saint-Denis (Seine).
 1885. **Varet**, docteur ès sciences, 4, rue des Abbesses, Paris (18°).
 1894. **Vauthier**, pharmacien de 1^{re} classe, 96, rue du Chemin-Vert, Paris (11°).
 1898. **Vayass**, étudiant en médecine, 158, rue Saint-Jacques, Paris (5°).
 1888. **Vée** (Georges), 24, rue Vieille-du-Temple, Paris (4°).
 1894. **Verley** (A.), 17, quai de Seine, à Courbevoie (Seine).
 1880. **Verneuil** (Aug.), 25, rue Humboldt, Paris (14°).
 1889. **Vian** (G.), 53, rue de Châteaudun, Paris (9°).
 1897. **Vieillard** (Camille), pharmacien-chimiste, 30, rue de Trévis, Paris (9°).
 1879. **Vieille** (Paul), ingénieur en chef des poudres et salpêtres, 12, quai Henri IV, Paris (4°).
 1869. **Vigier** (Ferd.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris (10°).
 1880. **Vincent** (Cam.), professeur à l'École centrale, 28, boulevard Saint-Germain, Paris (5°).
 1889. **Virolleaud** (L.), ingénieur, 51, rue de Flandre, Paris (19°).
 1894. **Viron** (Dr), pharmacien en chef de la Salpêtrière, Paris (13°).
 1866. **Vogt** (G.), directeur de la manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).
 1887. **Voiry** (Edmond), pharmacien, 5, boulevard de Courcelles, Paris (8°).
 1901. **Wahl**, docteur ès sciences, au Laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences, à la Sorbonne, Paris (5°).
 1895. **Winter** (J.), chef de laboratoire à la Faculté de médecine, 44, rue Saint-Placide, Paris (6°).
 1868. **Wyrouboff** (G.), docteur ès sciences, 20, rue Lacépède, Paris (5°).
 1874. **Yvon**, membre de l'Académie de médecine, 26, avenue de l'Observatoire, Paris (14°).

MEMBRES NON RÉSIDENTS

1889. **Ackermann** (Eugène), Analytical research chemist mining Engineer civil of the mining school of the Paris, 9, Winchester, Street S. W. Londres (Angleterre).
 1902. **Ageña Battilana** (R. de la), professeur, ingénieur, 8, rue Mathurin-Regnier, Paris (15°).
 1895. **Aguiar** (Alberto d'), docteur en médecine, à l'École Polytechnique, laboratoire de M. Ferreira da Silva, à Porto (Portugal).

Date
de
l'admission.

1892. **Ali-Riza**, professeur à l'École impériale de médecine, à Constantinople (Turquie).
1881. **Allary** (Eugène), chef du Laboratoire municipal, 3, place de la Halle, à Brest (Finistère).
1897. **Aloy** (Jules-François), préparateur à la Faculté des sciences de Toulouse (Haute-Garonne).
1899. **Alves** (Lima), agronome et démonstrateur de chimie à l'École polytechnique de Lisbonne (Portugal).
1864. **Andouard** (A.), professeur à l'École de médecine, 8, rue Clisson, à Nantes (Loire-Inférieure).
1888. **André** (E.), pharmacien, à Méru (Oise).
1901. **Anquetil** (Edouard), pharmacien, à Port-Louis (île Maurice).
1881. **Apery** (Pierre), pharmacien chimiste, 68, Yuksek-Kaldirin, à Galata, Constantinople (Turquie).
1897. **Arab** (Antoine), pharmacien de 1^{re} classe, à Beyrouth (Syrie).
1897. **Argyropoulos** (Tassos, D.), pharmacien de 1^{re} classe, à Smyrne (Turquie).
1895. **Arroyo** (Dr José, D.), professeur de chimie minérale à l'École Polytechnique, à Porto (Portugal).
1899. **Arruda** (Jacintho Botelho), docteur en médecine, Rua de S. João de Deus, à Ponta Delgada (Ile Saint-Michel), Açores, viâ Lisbonne.
- Arthus**, Institut Pasteur, 54, rue de Turenne, à Lille (Nord).
1895. **Artowski**, 32, rue d'Harscamp, à Liège (Belgique).
1875. **Asselin**, fabricant, 4, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
1894. **Astre**, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1901. **Astruc**, préparateur à l'École de pharmacie de Montpellier (Hérault).
1884. **Athanasesco** (N.), professeur à la Faculté de médecine, 21, strada Shibey Voda, à Bucarest (Roumanie).
1889. **Aulagne**, pharmacien, 47, rue de la République, à Saint-Étienne (Loire).
1897. **Babel** (Alexis), docteur ès sciences, 16, rue Fontenex, à Genève (Suisse).
1896. **Babu Nagendra Nath Sen Gupta**, druggist, 36, Lower Chitpore Road, Poudzari Balakhana, Calcutta (Inde).
1870. **Baeyer** (von), professeur à l'Université de Munich, Bavière.
1884. **Bailhache**, 53 ter, route Nationale, à Viroflay (Seine-et-Oise).
1892. **Bailly** (René), à la Fromagerie de Saint-Tniébault par Bourmont (Haute-Marne).
1898. **Barache**, pharmacien, à Fourchambault (Nièvre).
1895. **Barbey**, pharmacien, à Flixécourt (Somme).
1878. **Barbier**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1894. **Barbier** (Henri), docteur ès sciences, chimiste, à Fontaines-sur-Saône.
1896. **Bardin** (Jean), pharmacien-chimiste, 40, rue de l'Écuyer, à Bruxelles (Belgique).
1883. **Bardot** (Ch.), ingénieur des arts et manufactures, 274, rue Lecourbe, Paris.

Date
de
l'admission.

1887. **Barral** (Dr Etienne), professeur agrégé à la Faculté de médecine, 2, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
1876. **Barré**, fabricant de produits chimiques, 4, rue Racine, à Rouen (Seine-Inférieure).
1886. **Barruel** (Numa), chimiste à l'usine de dynamite d'Ablon, par la Rivière-Saint-Sauveur (Calvados).
1888. **Barthe**, agrégé à la Faculté de médecine, 56, rue de la Teste, à Bordeaux (Gironde).
1896. **Baugé**, pharmacien, à Fumay (Ardennes).
1894. **Bayer** (Dr H.-J.), Techn. Chemiker, Rietzdorf a. d. Pack, Cill Wöl-laner, Bahn-Steiermark (Autriche).
1896. **Bayle**, pharmacien, à Bayonne (Basses-Pyrénées).
1881. **Bechi** (Guido de), administrateur de la Société centrale de produits chimiques, 17, rue Monge, Paris (5^e).
1893. **Beilstein**, Académie des sciences, 8^e ligne, n° 17, à Saint-Péters-bourg, W. O. (Russie).
1898. **Belugou** (docteur Guillaume), licencié ès sciences, pharmacien supé-rieur, 3, boulevard Victor-Hugo, à Montpellier (Hérault).
1893. **Benker** (Camille), ingénieur-chimiste, 129, rue Martre, à Clichy (Seine).
1893. **Benneville** (James S. de), 1510, Walnut St., Pa., Philadelphie (États-Unis).
1889. **Berg**, (A.), professeur suppléant de chimie à l'École de médecine de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1896. **Bergé** (Albert), agrégé, chef des travaux chimiques à l'Université, 112, rue de la Poste, à Bruxelles (Belgique).
1888. **Bernhard**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Etrépagny (Eure).
1898. **Besson**, professeur-adjoint à l'Université, 5, impasse Cauvigny, à Caen (Calvados).
1900. **Beutel** (Dr Ernst), assistent am Chem. Institut d. k. k. techn. Hochschule, à Graz (Autriche).
1901. **Bilteryx** (A.), chimiste, place Liedts, 3, à Bruxelles (Belgique).
1886. **Biosca** (Dr Placido), 112, S. Ignacio, à la Havane (Cuba).
1898. **Bistrzycki**, professeur de chimie générale à l'Université de Fribourg (Suisse).
1890. **Blaise** (Victor), 88, boulevard Beaumarchais, Paris (11^e).
1895. **Blaise** (E.-E.), professeur à l'Institut de chimie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1902. **Blanc** (Edouard), chimiste à l'usine Lumière, à Lyon-Monplaisir (Rhône).
1890. **Blanchon-Allegret**, produits chimiques, 8, place Bellecour, à Lyon (Rhône).
1877. **Blarez** (le Dr Charles), professeur à la Faculté de médecine et de pharmacie, 3, rue Gouvion, à Bordeaux (Gironde).
1898. **Bodroux**, Maître de conférences à la Faculté des Sciences, 3, rue de Mexico, à Poitiers (Vienne).
1897. **Bonelli** (Louis-Georges), pharmacien, 25, Via-Orfane, à Turin (Italie).

Date
de
l'admission.

1890. **Bonna** (Auguste-E.), docteur ès sciences, 8, rue Eynard, à Genève (Suisse).
1902. **Bossuet** (A.), pharmacien-chimiste, rue Nationale, à Pontivy (Morbihan).
1896. **Bourcet** (Paul), 21, rue du Val-de-Grâce, Paris (5^e).
1886. **Bourgeois** (Ed.), 15, rue Bosquet, à Liège (Belgique).
1899. **Boutemy**, pharmacien, ex-préparateur à la Faculté de médecine, à Marcoing (Nord).
1895. **Braconnier** (A.), 9, quai Marcellis, à Liège (Belgique).
1898. **Braemer** (Gustave), chimiste, à Izieux (Loire).
1893. **Brancovici**, ingénieur chimiste, 222, Calea Vittoria, à Bucarest (Roumanie).
1880. **Brigonnnet** père, manufacturier, route du Landy, à Saint-Denis (Seine).
1895. **Briones**, professeur de chimie analytique à l'Université de Santiago (Chili).
1891. **Brisson** (J.), Ingénieur chimiste, 5, rue Saint-Claude, Paris (3^e).
1897. **Brisac** (Marc), préparateur de chimie générale à la Faculté des sciences, 10, rue des Archers, à Lyon (Rhône).
1896. **Brizard**, professeur au Collège Sainte-Barbe, Paris (5^e).
1895. **Brunel**, lieutenant d'artillerie à la Commission centrale de la réception des poudres, à Versailles (Seine-et-Oise).
1893. **Brunner**, professeur à l'Université, 3, avenue Davel, à Lausanne (Suisse).
1895. **Buart** (Charles), chimiste, apartado, 908, à Mexico (Mexique).
1901. **Buhot-Launay**, pharmacien, à Fougères (Ille-et-Vilaine).
1881. **Buisine** (A.), professeur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1882. **Burcker**, 40, rue Denfert-Rochereau, Paris (5^e).
1888. **Cabanes** (Ch.), chimiste, rue de Seine, à Croisset-les-Rouen (Seine-Inférieure).
1897. **Caillot** (Théodore), pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu, à Caen (Calvados).
1884. **Capdeville** (F.), pharmacien, à Aix (Bouches-du-Rhône).
1889. **Cappelle**, pharmacien de 1^{re} classe, 16, rue de Tournai, à Tourcoing (Nord).
1890. **Carel** (Paul), Usine de Voutré, à Voutré (Sarthe).
1897. **Carré**, chimiste, licencié ès sciences, à Luzarches (Seine-et-Oise).
1901. **Cari-Mantrand** (M.), chimiste expert, 9, quai du Sud, à Cette (Hérault).
1870. **Casthelaz** (Charles), poterie de Belbeuf, près Rouen (Seine-Inférieure).
- Causse**, chargé de cours à la Faculté de médecine de Lyon (Rhône).
1895. **Cavalier** (Jacques), chargé de cours à la Faculté des sciences de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1874. **Cazeneuve** (Dr Paul), professeur à la Faculté de médecine, 16, quai Duchesne, à Lyon (Rhône).
1883. **Chabrié** (Pierre-Camille), sous-directeur du Laboratoire d'enseignement pratique de la chimie appliquée de la Faculté des sciences, villa des Fougères, à Chaville (Seine-et-Oise).
1887. **Chalkley Palmer** (T.), Box. 49, Chester. Pa. (États-Unis).

Date
de
l'admission.

1898. **Champigny**, pharmacien de 1^{re} classe, 3, rue du Chemin-de-Fer, à Saint-Denis (Seine).
1888. **Chancel** (Félix), ingénieur des Arts et Manufactures, 34, rue Saint-Jacques, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1876. **Chandler** (W.-H.), Bethléem, Pensylvanie (États-Unis).
1892. **Charpin** (de), au château de Feugerolle, Le Chambon (Loire).
1896. **Charpy** (G.), docteur ès sciences, 27, avenue de la Gare, à Montluçon (Allier).
1897. **Chauvet**, pharmacien, à Saint-Calais (Sarthe).
1885. **Chenel** (Louis), chimiste, 10, rue Aunier, à Nogent-sur-Marne (Seine).
1886. **Chesnais**, industriel, 39, rue Tanger, à Rouen (Seine-Inférieure).
1898. **Chicote** (Dr César), chef du laboratoire municipal de Saint-Sébastien (Espagne).
1897. **Chiris** (Georges), à Grasse (Alpes-Maritimes).
1877. **Cholley** (Paul), pharmacien, 3, avenue de la Gare, à Rennes (Ille-et-Vilaine).
1901. **Choquette** (abbé C. P.), professeur au collège Saint-Hyacinthe (Canada).
1891. **Chuard**, professeur de chimie agricole, à l'Université de Lausanne (Suisse).
1890. **Chuit** (Philippe), docteur ès sciences, 10, rue Gutenberg, à Genève (Suisse).
1889. **Claisen** (Dr L.), Chemiseder Institut der Universität Brunswickerstrasse, n° 2, à Kiel (Allemagne).
1866. **Clève** (Dr P.-T.), professeur à l'Université d'Upsal (Suède).
1889. **Closel** (F. du), ingénieur, 89, chemin de Gerland, à Lyon (Rhône).
1888. **Coignet** (J.), industriel, fabricant de produits chimiques, 12, quai Brotteaux, Lyon (Rhône).
1896. **Collet**, 5, place des Capucins, à Lyon (Rhône).
1884. **Coloriano**, docteur ès sciences, professeur à l'École normale de Bucarest (Roumanie).
1891. **Coreil**, pharmacien, cours Lafayette, Toulon (Var).
1896. **Cornet** (Albert), 49, rue Saint-Jacques, à Amiens (Somme).
1877. **Corron**, à Villeurbanne (Rhône).
1895. **Corvisy**, professeur au lycée, 75, rue Carnot, à Saint-Omer (Pas-de-Calais).
1878. **Cossa** (Alph.), directeur à l'École d'application des ingénieurs, Palais du Valentino, à Turin (Italie).
1900. **Costa** (Emile), pharmacien de 1^{re} classe, à Vico (Corse).
1873. **Cotton**, pharmacien, 35, rue Sainte-Hélène, à Lyon (Rhône).
1892. **Courtois**, 28, rue de la Briche, à Saint-Denis (Seine).
1886. **Couturier** (Francois), Maître de conférences à la Faculté des Sciences, 243, avenue de Saxe, à Lyon (Rhône).
1862. **Crafts** (J.-M.), professeur à l'Institut technologique, 88, Marlborough St., à Boston (Mass.).
1890. **Crismer** (Léon), professeur à l'École militaire, 58, rue de la Concorde, à Bruxelles (Belgique).
1897. **Dams** (Jules), licencié ès sciences mathématiques et physiques, rue Jeanne-d'Arc, 10 bis, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

Date
de
l'admission.

1900. **Darmstaedter**, Lutherstrasse 43, à Heidelberg (Allemagne).
1881. **David**, teinturier, à Arcueil-Cachan (Seine).
1891. **Debains**, 67, avenue de Saint-Cloud, à Versailles (Seine-et-Oise).
1902. **Debeuf** (Fernand), pharmacien, 19, rue Dutot, Paris (15°).
1896. **Defourneaux** (Georges), ingénieur-chimiste au Laboratoire municipal, 203, rue Lafayette, Paris (10°).
1884. **Delacre**, professeur à l'Université, chaussée de Courtrai, 129, à Gand (Belgique).
1899. **Delacroix**, essayeur de la garantie, 123, Grande-Rue, à Besançon (Doubs).
1894. **Delancey**, W. Ward, préparateur de chimie, school of mines, Columbia College, 41, East Forty-Ninth street, à New-York (États-Unis).
1885. **Delaunier**, ingénieur-électricien, 77, rue Daguerre, Paris (14°).
1893. **Delecœuillerie** (A.), préparateur au laboratoire de Pharmacie de l'Université de Gand (Belgique).
1895. **Demôlon** (S.), ancien interne des hôpitaux, pharmacien de 1^{re} classe, à Bayonne (Basses-Pyrénées).
1889. **Denigès** (Dr), professeur à la Faculté de médecine de l'Université, 53, rue d'Alzon, Bordeaux (Gironde).
1901. **Derrien** (Eugène), 4, boulevard du Peyrou, à Montpellier (Hérault).
1900. **Desbarrières** (Eugène), pharmacien de 1^{re} classe, à Loches (Indre-et-Loire).
1891. **Desbief** (Maurice), administrateur de la Société des Raffineries de Saint-Louis, 2, rue de la Grande-Armée, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1901. **Deschamps**, pharmacien, 23, rue de Lyon, à Avallon (Yonne).
1895. **Desforges** (Léon), pharmacien de 1^{re} classe, à Méru (Oise).
1890. **Desvignes**, 57, rue de Nanterre, à Asnières (Seine).
1897. **Dienert**, à Verneuil-sur-Avre (Eure).
1883. **Domergue**, pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1889. **Donard**, 11, rue Édouard-Detaille, Paris (17°).
1882. **Doramus** (Dr Ch.-A.), professeur, Lex Avenue, 92, New-York (États-Unis).
1898. **Duboin**, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1900. **Dupouy** (Raoul), chargé de cours à la Faculté de médecine et de pharmacie, annexe Saint-Raphaël, à Bordeaux (Gironde).
1893. **Ducru** (Capitaine), chef du Laboratoire de la section technique de l'artillerie, 1, place Saint-Thomas-d'Aquin, Paris (7°).
1898. **Dudley** (Ch.-B.), chimiste à the Pennsylvania Railroad Company Drawer, 334, Altoona. Pa (États-Unis).
1894. **Duisberg** (L.), directeur des fabriques de matières colorantes, autrefois Bayer et Cie, à Elberfeld (Allemagne).
1902. **Durand** (Ernest), chimiste assistant au Laboratoire de chimie agricole, 59, villa des Grottes, à Genève (Suisse).
1898. **Durieu** (Joseph), château du Bastit, par Gramat (Lot).

Date
de
l'admission.

1900. **Dusser** (Henri), licencié ès sciences, 44, rue Malesherbes, à Lyon (Rhône).
1896. **Dutoit** (Paul), 14, route de Malagnou, à Genève (Suisse).
1881. **Duvillier** (E.), professeur à la Faculté des sciences de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1886. **Effront** (Dr Jean), 72, rue du Marais, à Boisfort-lez-Bruxelles (Belgique).
1883. **Ehrmann**, sous-directeur de l'Usine Poirrier, à Saint-Denis (Seine).
1891. **Essner** (Jules), à Banyuls-sur-Mer (Pyrénées-Orientales).
1894. **Eury**, 2, rue du Temple, à La Rochelle (Charente-Inférieure).
1895. **Favrel**, chargé de Cours à l'École supérieure de Pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Ferdinand** (René), pharmacien de 1^{re} classe, à l'Isle-Adam (Seine-et-Oise).
1889. **Férée** (Jules), chef des travaux chimiques à l'Institut chimique, 34, rue Sellier, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1898. **Fesquet**, ancien élève de l'École normale, professeur au collège de Dunkerque, 44, avenue Faidherbe, à Malo-les-Bains (Nord).
1884. **Figuier** (Albin), professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux (Gironde).
1896. **Fillion** (l'abbé Ph.-J.), professeur à l'Université Laval, à Québec (Canada).
1892. **Fischer** (E.), professeur à l'Université, 35, Georgenstrasse, à Berlin (Allemagne).
1891. **Flavitzky** (Dr F.), professeur à l'Université de Kasan (Russie).
1889. **Fleurent** (Emile), professeur de chimie industrielle au Conservatoire national des Arts et Métiers, 16, avenue Marguerite, à Bois-Colombes (Seine).
1901. **Fonseca** (Dr Angelo da), médecin, rua do Corpo de Deus, D^o 58, à Coimbra (Portugal).
1895. **Fonzes-Diacon** (Dr Henri), professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1885. **Forcrand** (R. de), professeur à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1901. **Fouard** (Eugène), ingénieur des Arts et Manufactures, adjoint au chef du service de chimie appliquée à l'hygiène de l'Institut Pasteur, 49, rue Bague, Paris (15^e).
1895. **Fourneau** (Ernest), maison Poulenc, 31, rue Parmentier, à Ivry-Centre (Seine).
1893. **Fournier**, professeur au lycée, 35, rue Claude-Bernard, à Besançon (Doubs).
1893. **Fournier** (D.), chimiste essayeur du commerce, 8, rue Ventura, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1872. **Franchimont** (Dr A.-J.-N.), professeur à l'Université, Rapenburg, 104, à Leyde (Pays-Bas).
1894. **Franck** (Léon), chimiste métallurgiste à Esch-sur-l'Alzette (grand-duché de Luxembourg).
1900. **Frossard** (Henri), ex-chimiste au Laboratoire municipal, à Ronchamp (Haute-Saône).

Date
de
l'admission.

1899. **Frutiger** (Dr), 3, rue du Général-Dufour, à Genève (Suisse).
1899. **Gagnière** (Jean), 6, rue Ballainsvilliers, à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1901. **Gailhat** (G.), pharmacien de 1^{re} classe, licencié ès sciences, Usine de dynamite à Galdacano, près Bilbao (Espagne).
1883. **Gall** (Henri), directeur de la Société d'électro-chimie, 5, rue Albert-Joly, à Versailles (Seine-et-Oise).
1898. **Gambier**, 208 bis, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris (10^e).
1893. **Gardair** (Aimé), directeur de la Compagnie générale des produits chimiques du Midi, 51, rue Saint-Ferréol, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1888. **Gastine** (G.), délégué régional du service phylloxérique au Ministère de l'agriculture, vice-président de la Société d'agriculture, directeur du laboratoire de la Société d'agriculture, 32, rue Croix-de-Régnier, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1901. **Gautier** (Félix), pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux, à Evron (Mayenne).
1901. **Genton** (Albert), pharmacien, à Barraux (Isère).
1887. **Genvresse**, professeur à la Faculté des sciences, 7, rue Morand, à Besançon (Doubs).
1896. **Gérard** (Dr E.), pharmacien supérieur, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, 11, rue de Metz, à Toulouse (Haute-Garonne).
1899. **Gesché** (L.), pharmacien, préparateur, 73, rue de la Porte-d'Anvers, à Gand (Belgique).
1887. **Gigodot et Laprévôté**, 3, rue de Béarn, Lyon (Rhône).
1895. **Gillet** (Camille), docteur ès sciences, professeur de chimie à l'École supérieure des textiles, à Verviers (Belgique).
1871. **Girard** (de), 3, rue Rebuffy, à Montpellier (Hérault).
1895. **Girardet** (Fernand), chef des travaux à l'École supérieure de pharmacie, 43, faubourg Saint-Jean, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1902. **Giran**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1875. **Giraud**, chimiste, à la Manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).
1894. **Givaudan** (Xavier), fabricant de produits chimiques, 35, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
1875. **Gladiysz**, directeur des usines de Mante, Lagré et C^{ie}, à Montredon, près Marseille (Bouches-du-Rhône).
1874. **Glaizot**, à Aber Wrac'h (Finistère).
1895. **Gordon** (Dr Antonio de), professeur de physiologie à l'Université de la Havane (Ile de Cuba).
1900. **Graillot**, directeur de la Compagnie parisienne de produits chimiques, 13, rue de l'Est, à Montereau (Seine-et-Marne).
1902. **Granderye**, chimiste au laboratoire de teinture à l'Institut chimique de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1894. **Gras** (J.), pharmacien, allée de la Liberté, à Cannes (Alpes-Maritimes).
1880. **Graebe** (C.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).

Date
de
l'admission.

1877. **Green**, (W. H.), 204, North, 36th Street, à Philadelphie (États-Unis).
 1883. **Griffiths** (Dr A.-B.), professeur de chimie et de pharmacie, 12, Knowle Road, Brighton Londres (Angleterre).
 1895. **Grégoire de Bollemont** (E.), docteur de l'Université, 39, place Carrière, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1899. **Grignard** (Victor), chef des travaux de chimie générale à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
 1898. **Grimal** (Émilien), professeur suppléant de physique et de chimie, à l'École de médecine et de pharmacie d'Alger (Algérie).
 1901. **Groffier** (Charles), docteur ès sciences chimiques, 105, rue d'Amesœur, à Liège (Belgique).
 1895. **Guérin** (René), chimiste à la Monnaie de Guatemala (Amérique centrale).
 1896. **Guérin**, pharmacien, à Évian-les-Bains (Haute-Savoie).
 1895. **Guelliot**, pharmacien, à Vouziers (Ardennes).
 1863. **Guichard** (P.), chimiste, 24, rue de la Bourgogne, à Meudon (Seine-et-Oise).
 1901. **Guigues**, professeur à la Faculté française de médecine et de pharmacie, à Beyrouth (Syrie).
 1900. **Guilbaud** (Gaston), pharmacien de 1^{re} classe, à Bressuire (Deux-Sèvres).
 1901. **Guillot** (F. Claude), docteur en médecine, 2, rue Dumont d'Urville, à Alger (Algérie).
 1896. **Guinchant**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 177, rue Saint-Jean, à Caen (Calvados).
 1894. **Guisselin** (A.), ingénieur-chimiste des établissements Desmarais frères, avenue de l'Amiral-Mouchez, au Havre (Seine-Inférieure).
 1874. **Gundelach** (Émile), 28, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
 1883. **Guntz**, professeur à la Faculté des sciences, 9, rue Hermite, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1890. **Guye** (Philippe-A.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).
 1888. **Guyot** (Alfred), à l'Institut chimique de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1900. **Habel**, docteur ès sciences à l'Université de Genève (Suisse).
 1896. **Haddon** (Edward), Chemist of Beau Plan, Pamplemousse (Ile Maurice).
 1895. **Hakki-Bey** (Ismail), essayeur de la Monnaie, à Constantinople (Turquie).
 1898. **Haldar** (Dr), Aheri tottah Street, à Calcutta (Indes).
 1900. **Harries**, professeur à l'Université, 1, Hessische Strasse, à Berlin (Allemagne).
 1888. **Hausser**.
 1868. **Haefely**, 11, rue du Rhône, à Mulhouse (Alsace).
 1884. **Held** (A.), professeur à l'École supérieure, de pharmacie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1897. **Héliet** (Dr H.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Lyon, villa la Sultane, boulevard Bru, Mustapha-Alger (Algérie).
 1894. **Hérault**, directeur technique de la Société électro-métallurgique, à la Praz, près Modane (Savoie).
 1901. **Heupel**, préparateur de chimie biologique à l'Institut Pasteur, 50, quai National, à Puteaux (Seine).

Date
de
l'admission.

1897. **Hollard** (A.), Chef du Laboratoire central des usines de la Compagnie française des métaux, 16, rue des Ursulines, à Saint-Denis (Seine).
1896. **Holleman** (A.-F.), professeur à l'Université de Groningue (Pays-Bas).
1901. **Hugot** (C.), docteur ès sciences, chef des travaux à la Faculté des sciences, 10, rue Albret, à Bordeaux (Gironde).
1886. **Hugounenq** (L.), professeur de chimie minérale à la Faculté de médecine, 24, quai de la Guillotière, à Lyon (Rhône).
1894. **Imbert**, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1884. **Istrati**, laboratoire de chimie organique, 10, quai de la Dambovita, à Bucarest (Roumanie).
1885. **Jacquemin** (Georges), chimiste, à Malzéville, près Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1892. **Jaubert** (Dr Georges), docteur ès sciences, Rédacteur des *Actualités Scientifiques*, 155, boulevard Malesherbes, Paris.
1900. **Javillier**, pharmacien de 1^{re} classe, 51, rue Nationale, à Tours (Indre-et-Loire).
1898. **Jeancard** (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures, à Cannes (Alpes-Maritimes).
1873. **Jeanmaire** (P.), chimiste, maison frères Kœchlin, 21, rue d'Altkirch, à Mulhouse (Alsace).
1897. **Job**, 32, rue Rallier, à Rennes (Ille-et-Vilaine).
1867. **Joffre** (Jules), 2, route de Saint-Leu, à Montmorency (Seine-et-Oise).
1892. **Johnson** (Dr Manuel), professeur à l'Université, Obispo 53, Apartado 466, à la Havane (Cuba).
1896. **Joncoux**, pharmacien de 1^{re} classe, 6, rue Vullfran, à Abbeville (Somme).
1900. **Jory** (Eugène), chef des travaux de physique à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1873. **Jouvain** (A.), pharmacien, à Condé-sur-Noireau (Calvados).
1890. **Jouve**, ingénieur, 6, rue de Poissy, Paris (5^e).
1891. **Juillard**, 80, cours d'Erbouville, à Lyon (Rhône).
1895. **Kablukow** (Ivan), professeur agrégé au Laboratoire de chimie de l'Université, à Moscou (Russie).
1888. **Kahlbaum** (Dr G.), professeur à l'Université de Bâle, 6, Steinvarstadt (Suisse).
1901. **Kassapian** (Joseph), chimiste, 7, rue Bahdjé-Capon, à Constantinople (Turquie).
1877. **Kienlen** (Paul), directeur de la Société française de l'alumine pure, 30, place de l'Archevêché, à Aix (Bouches-du-Rhône).
1896. **Kinney** (Charles, N.), Drake University des Moines, Yowa Chicago (États-Unis).
1887. **Klobb**, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1866. **Kœchlin** (Horace), 19, avenue du Mont-Riboudet, à Rouen (Seine-Inférieure).
1888. **Kœchlin** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, à Lœrrach, (Grand-Duché de Bade).

Date
de
l'admission.

1900. **Kondakow** (Ivan), professeur, 39, rue de Riga, à Iuri-eff (Russie).
 1900. **Kournakow** (N. S.), professeur à l'Institut des Minos, à Saint-Pétersbourg (Russie).
 1894. **Kowalski** (Joseph de), professeur à l'Université de Fribourg (Suisse).
 1900. **Kraus** (Alfred), docteur ès sciences, 10, rue Marbeuf, Paris.
 1882. **Krause** (Dr G.), rédacteur de la *Chemiker Zeitung*, à Cœthen (Anhalt).
 1898. **Kruszewski** (Casimir de), à Makievka, territoire des Cosaques du Don (Russie).
 1901. **Krutwig**, professeur à l'Université, 27, rue du Parc, à Liège (Belgique).
 1890. **Labesse**, professeur suppléant à l'École de médecine, Angers (Maine-et-Loire).
 1900. **Laborde**, pharmacien en chef des hôpitaux civils, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1897. **Lacaze**, directeur, professeur de l'École de chimie et de teinture, cours Fauriel-Vivaraïse, à Saint-Étienne (Loire).
 1888. **Lachaud** (Marcel), planteur, à Saramea par Lutea (Nouvelle-Calédonie).
 1869. **Ladenburg**, professeur à l'Université, 43, Kaiser Wilhelmstrasse, Breslau (Allemagne).
 1894. **Lambiotte**, à Prémery (Nièvre).
 1886. **Lambling**, à la Faculté de médecine et de pharmacie, à Lille (Nord).
 1897. **Larrieu**, 25, avenue d'Orléans, Paris (14^e).
 1894. **Lavaux**, 1, place de la Sorbonne, Paris (5^e).
 1895. **Ledent** (Marcel), docteur ès sciences, préparateur à l'Université de Liège (Belgique).
 1894. **Lederlen**, directeur de la Blanchisserie de Thaon (Vosges).
 1896. **Lefèvre** (Léon), ingénieur, 23, Chaussée-d'Antin, Paris.
 1897. **Lejeune** (Georges), directeur de la brasserie de l'Atlantique, 4, quai de Brienne, à Bordeaux (Gironde).
 1889. **Leleu** (Henri), chimiste en chef des douanes, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
 1888. **Leloup**, ingénieur à la soudière Solvay et C^{ie}, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
 1899. **Le Meur** (Henri), pharmacien à Pontrieux (Côtes-du-Nord).
 1901. **Lenfant** (L.), pharmacien de 1^{re} classe, 35 bis, rue des Chantiers, à Versailles (Seine-et-Oise).
 1892. **Lengfeld** (Félix), 202, Stockton, St, San Francisco (Etats-Unis).
 1901. **Lenher** (Victor), Ph. D., professeur de chimie à l'Université de Wisconsin, à Madison (Wisc.) (U. S. A.).
 1893. **Lenoble** (E.), 28 bis, rue Négrier, à Lille (Nord).
 1882. **Lepercq** (Gaston), 3, rue Martin, Lyon (Rhône).
 1888. **Lepierre** (Charles), professeur de chimie à l'École industrielle, à Coimbra (Portugal).
 1890. **Le Royer** (Alexandre), docteur ès sciences, 21, rue Tœpffer, à Genève (Suisse).
 1881. **Léser** (Georges), 125, rue Vendôme, à Lyon (Rhône).

Date
de
l'admission.

1891. **Lescène**, pharmacien, à Livarot (Calvados).
1875. **Lescœur**, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs, à Lille (Nord).
1894. **Leteur** (F.), préparateur au laboratoire d'enseignement et de recherches chimiques de la Faculté des sciences de l'Université de Paris, à Bourg-la-Reine (Seine).
1900. **Lévignan** (de), docteur ès sciences, boulevard de la Sauvenière, à Liège (Belgique).
1896. **Liagre** (Charles), à Boves (Somme).
1890. **Lidoff**, professeur à l'Institut technologique de Kharkoff (Russie).
1890. **Linebarger** (C.-E.), 2601 Calumit av., Chicago (Illinois), États-Unis.
1895. **Liotard**, pharmacien de 1^{re} classe, 2, rue de France, à Nice (Alpes-Maritimes).
1895. **Lobry de Bruyn** (Dr C.-A.), 2, Parkstr. 151, à Amsterdam (Hollande).
1898. **Loison** (Édouard), ex-préparateur à l'École supérieure de pharmacie de Paris, pharmacien de 1^{re} classe, à Montoire (Loir-et-Cher).
1899. **Long**, 12, rue de l'Asile, à Saint-Maurice (Seine).
1883. **Louguinine**, docteur honoraire, professeur de thermochimie à l'Université de Moscou (Russie).
1887. **Louise**, professeur à la Faculté des sciences de Caen (Calvados).
1884. **Loviton**, chimiste, Stradmann, 16, à Belfort (Territoire de Belfort).
1896. **Machado** (Virgilio), conseiller, professeur de chimie à l'Institut industriel et commercial, à Lisbonne (Portugal).
1896. **Machado** (Achilles), professeur de chimie à l'École polytechnique, à Lisbonne (Portugal).
1897. **Maegherman** (Albert-Eugène), 40, boulevard des Écoles, à Lens (Pas-de-Calais).
1901. **Mailhe** (A.), boursier d'études à l'Université de Toulouse (Haute-Garonne).
1898. **Maillard** (Louis), chef des travaux à la Faculté de médecine, rue Lionnois, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1885. **Malbos** (Aimé), à Bessèges (Gard).
1888. **Malbot** (H.), chargé de cours à l'École supérieure des sciences, 7, rue Saint-Augustin, à Alger (Algérie).
1877. **Mallet** (Dr J.-W.), University of Virginia, Albermale Co, Virginia (États-Unis).
1890. **Mansion** (A.), directeur de l'Usine Tancrede, 20, rue de la Haie-Coq, à Aubervilliers (Seine).
1896. **Marcourt** (Dr), médecin de la marine, à Diego Suarez (Madagascar).
1878. **Margottet**, recteur de l'Académie de Lille (Nord).
1888. **Marquet**, ingénieur des mines, directeur de la soudière Solvay et C^{ie}, usine de Varangéville à Dombasle, par Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1876. **Marsault**, pharmacien, 42, rue Porte-Chartraine, à Blois (Loir-et-Cher).
1898. **Marston Taylor Bogert** (A. B. Ph. B.), instructor in organic chemistry, Columbia University, New York City (États-Unis).
1886. **Martinon**, 19, rue des Tournelles, à Lyon (Rhône).

Date
de
l'admission.

1889. **Masset**, pharmacien de 1^{re} classe, 78, Grande-Place, à Cambrai (Nord).
1894. **Massol**, professeur à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1882. **Masure** (Félix), pharmacien, 26, avenue Cartault, à Puteaux (Seine).
1901. **Mazhar** (Kiamil), docteur, chimiste bactériologiste du Villayet de l'hôpital de Salonique (Turquie).
1900. **Merle**, chimiste à l'usine de Rochine, à L'houmeau-Pontouvre (Charente).
1899. **Meunier** (Louis), chef des travaux de chimie à la Faculté des sciences de l'Université de Lyon (Rhône).
1898. **Meyer** (H.), docteur ès sciences, adjoint au Laboratoire de chimie de l'Université de Prague (Autriche).
1891. **Meyerhoffer** (Dr W.), Wilmersdorf b. Berlin Uhlandstrasse, 39 (Allemagne).
1892. **Michel** (Edmond), chimiste, 19, rue du Dôme, à Boulogne-sur-Seine (Seine).
1898. **Miguiditchian**, pharmacien à Brousse (Turquie d'Asie).
1889. **Millery**, chimiste aux hauts fourneaux de Jarville, 33, rue du Montet, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Minguin**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Nancy (Institut chimique) (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Moitessier** (Dr J.), professeur agrégé à la faculté de médecine, 3, boulevard Ledru-Rollin, à Montpellier (Hérault).
1889. **Moncour**, pharmacien, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine.
1898. **Mongin** (Henri), pharmacien, à Nogent-sur-Seine (Aube).
1887. **Monnet**, 179, route de Genas, à Villeurbanne, près Lyon (Rhône).
1902. **Monnier**, directeur du Laboratoire cantonal de chimie agricole, 5, rue de l'Université, à Genève (Suisse).
1897. **Montaland** (Louis), 25, quai de l'Archevêché, à Lyon (Rhône).
1898. **Mooser-Schiess** (Werner), au Laboratoire fédéral de contrôle et d'essai, Belpstrasse, 17, à Berne (Suisse).
1898. **Moreau**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon (Rhône).
1898. **Morel** (Albert), 15, rue Chazières (Croix-Rousse), à Lyon (Rhône).
1898. **Morin**, professeur à l'École de médecine de Besançon (Doubs).
1901. **Morin** (abbé L. J.), professeur au collège Joliette, à Joliette (Canada).
1901. **Moulin**, pharmacien de 1^{re} classe, à Rive-de-Gier (Loire).
1900. **Moulinier** (G.), aide-pharmacien, maison Grimal, 5, rue d'Isly, à Alger (Algérie).
1896. **Mourelo** (Jose Rodriguez), professeur assistant de chimie à l'École centrale des Arts-et-Métiers, 96, Calle de Serrano, à Madrid (Espagne).
1894. **Moureu**, pharmacien, à Biarritz (Basses-Pyrénées).
1890. **Mouy**, pharmacien de 1^{re} classe, à Senlis (Oise).
1887. **Müller** (J.-A.), docteur ès sciences, professeur, 76, rue Michelet, à Mustapha-Alger (Algérie).
1889. **Müller** (Paul), professeur à l'Université, Institut chimique de Nancy, 31, rue Victor-Hugo (Meurthe-et-Moselle).

Date
de
l'admission.

1899. **Murna y Valerdy** (Augustin), pharmacien, 1, calle Gerona, à Madrid (Espagne).
1898. **Nadkarni** (Dr), directeur de l'*Office of the indian medico-chirurgical Review*, 26, Partsasarty Samy Street, à Madras (Hindoustan).
1875. **Naudin**, 35, rue du Sentier, à Bois-Colombes (Seine).
1901. **Nicolas** (Emile), professeur de chimie et de physique à l'Ecole vétérinaire de Toulouse (Haute-Garonne).
1873. **Nilson** (Dr L.-F.), professeur au laboratoire de chimie de l'Université de Stockholm (Suède).
1901. **Oddo**, professeur à l'Université de Cagliari (Italie).
1899. **Olmedilk y Puig** (Dr Joaquin), 8, calle de la Vittoria, à Madrid (Espagne).
1883. **Ordonneau**, pharmacien, 15, rue Turner, à Cognac (Charente).
1888. **Ossipoff** (Iwan), au laboratoire de chimie de l'Université, à Karkow (Russie).
1897. **Padova** (Robert), 397, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1900. **Pagès** (Jean), pharmacien de 1^{re} classe, ex-préparateur de chimie minérale, minéralogie et hydrologie, à Magalas (Hérault).
1886. **Parmentier**, professeur à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1899. **Parrain**, pharmacien de 1^{re} classe, 12, place Saint-Nicolas, Le Mans (Sarthe).
1899. **Patron Correa** (Fernando), pharmacien, professeur de chimie, à Merida, Yucatan (Mexique).
1892. **Paul**, professeur au Lycée d'Alais (Gard).
1901. **Paulet** (Pedro), chancelier du Consulat général du Pérou, 63 bis, rue du Cardinal-Lemoine, Paris (5^e).
1896. **Payeze**, pharmacien, à Guayaquil (République de l'Équateur).
1896. **Pechmann** (H. von), professeur de chimie à l'Université de Tubingen, Wurtemberg, Wilhemstrasse, 9 (Allemagne).
1898. **Pelabon** (H.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Lille, 8, rue Condé, à Anzin (Nord).
1901. **Pelletier** (Michel), chimiste, rue Sainte-Catherine, à Lyon (Rhône).
1900. **Perdrix** (Léon), professeur de chimie générale à la Faculté des sciences, 81, boulevard Chave, à Marseille (Bouche-du-Rhône).
1901. **Pereira** (Alfredo), pharmacien en chef de l'Hôpital des aliénés du *Conde Ferreira*, à Porto (Portugal).
1893. **Perrier** (Gustave), Maître de conférences à la Faculté des sciences de Rennes (Ille-et-Vilaine).
1902. **Perrin** (Félix), chimiste à l'usine Lumière, à Lyon-Monplaisir (Rhône).
1901. **Perroy** (Théodore), préparateur de chimie générale à la Faculté des sciences, 7, rue de Condé, à Lyon (Rhône).
1880. **Perrussel** (Michel), chez MM. Gilliard, Monnet et Carlier, à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
1894. **Petri**, administrateur des mines de Bouxwiller (Basse-Alsace).
1890. **Pictet** (Amé), 2, Terrasse Saint-Victor, à Genève (Suisse).
1898. **Pierron** (Paul), chef des Travaux à l'École de chimie de l'Université, 1, rue d'Algérie, à Lyon (Rhône).
1889. **Pillot** (Arthur), professeur au lycée de Charleville (Ardennes).

Date
de
l'admission.

1898. **Pinard**, pharmacien, 22, rue de l'Arsenal, à Angoulême (Charente).
 1897. **Piollet** (Gaston), 25, rue Pasquier, Paris (8^e).
 1896. **Platt** (Charles), professeur de chimie et de toxicologie au Collège médical Hahnemann, à Philadelphie (États-Unis).
 1898. **Poli** (Théodore), pharmacien de 1^{re} classe, 15, cours Napoléon, à Ajaccio (Corse).
 1900. **Ponthieu** (Georges), chimiste chez MM. Parke, Davis et C^o, à Détroit, Michigan (U. S. A.).
 1894. **Porcher**, professeur de physique et de chimie à l'École vétérinaire de Lyon (Rhône).
 1902. **Pottevin** (Henri), directeur du Service d'hygiène, au Havre (Seine-Inférieure).
 1891. **Potylitzine**, professeur à l'Institut agronomique et forestière, Novo Alexandria, gouvernement Lublin (Russie).
 1892. **Prevost**, pharmacien à Gaillon (Eure).
 1898. **Pressoir**, pharmacien de 1^{re} classe, à Jérémie (Haïti).
 1895. **Pury** (Hermann de), professeur à Clarens (Vaud), Suisse.
 1886. **Quantin**, directeur de la Station agronomique, 50, rue d'Illiers, à Orléans (Loiret).
 1877. **Raynaud** (Hipp.), chimiste, 5, rue des Fêtes, Paris (19^e).
 1897. **Rebière**, 20, rue des Fossés-Saint-Jacques (maison Comar), Paris.
 1884. **Recoura**, doyen à la Faculté des sciences, directeur de la Station agronomique de la Côte-d'Or, 12, rue Pelletier-de-Chambure, à Dijon (Côte-d'Or).
 1897. **Renaud** (G.), pharmacien, à Claye-Souilly (Seine-et-Marne).
 1900. **Reuter** (Louis-Henry), docteur ès sciences, directeur des usines de Merck et C^{ie}, 434, East 87 th. Street, à New-York (U. S. A.).
 1878. **Reverdin** (Fr.), 53, rue du Stand, à Genève (Suisse).
 1897. **Reynès**, 18, rue du Bel-Air, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
 1889. **Rey Pailhade** (de), 18, rue St-Jacques, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1888. **Reychler** (Dr Albert), professeur à l'Université de Bruxelles, Saint-Nicolas (Waas) (Belgique).
 1883. **Ricciardi** (Leonardo), preside del R. Instituto tecnico, à Palerme (Sicile).
 1878. **Richard** (J.-Auguste), directeur de la Société céramique 52, Corso Venezia, à Milan (Italie).
 1892. **Richard** (Camillo), préparateur à l'Institut chimique de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1892. **Riché**, à Lisores, par Lyons-la-Forêt (Eure).
 1890. **Rietsch**, professeur de chimie à l'École de médecine, 13, rue de la Liberté, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
 1880. **Rindell** (Arthur), professeur de chimie agricole à l'Université d'Helsingfors (Finlande).
 1911. **Rivet** (Dr A. M.), professeur à l'Université de Laval, 418, avenue Rachel, à Montréal (Canada).
 1901. **Rivière** (Henri), professeur de chimie, 24, rue des Beaux-Arts, à Neuchâtel (Suisse).
 1900. **Roberto-Lepetit** (Dr), à Suze (Italie).

Date
de
l'admission.

1895. **Robin** (Pierre), rue du Centre, à Digoin (Saône-et-Loire), et 71, rue de Provence, à Paris (9°).
1897. **Roca**, ingénieur civil à Castelnaudary (Aude).
1896. **Rocha** (Joao), préparateur de chimie à l'Institut industriel, à Lisbonne (Portugal).
1887. **Rochefontaine** (Olivier-Hector de), 1, quai de la Pêcherie, à Lyon, (Rhône).
1882. **Rocques** (Xavier), expert-chimiste, 2, rue Armand-Carrel, Paris (12°).
1888. **Rogier**, pharmacien, 5, boulevard de Courcelles, Paris (8°).
1901. **Rogow** (M.), chimiste diplômé de la Faculté de Saint-Petersbourg, 88, Schellingstrasse, à Munich (Allemagne).
1893. **Rojas** (Elias Jimenez), professeur de chimie, Apartado, n° 335, à San José, Costa Rica (Amérique centrale).
1894. **Romburgh** (Dr L. van), Van Swieten Strand, 157, à La Haye (Hollande).
1901. **Romeyer**, pharmacien de 1^{re} classe, à Grand'Croix (Loire).
1865. **Rosenstiehl** (Aug.), 61, route de Saint-Leu, à Enghien (Seine-et-Oise).
1900. **Roure** (Louis), fabricant de matières premières pour la parfumerie, à Grasse (Alpes-Maritimes).
1894. **Rossel**, professeur de chimie à l'Université de Berne (Suisse).
1881. **Roussel** (Émile), rue de l'Epeule, 144, à Roubaix (Nord).
1883. **Roux** (Léon), professeur à la Faculté des sciences de Poitiers (Vienne).
1889. **Rouyer**, préparateur de chimie à la Faculté des sciences, 15, rue Montesquieu, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1899. **Sachs** (C.), fabricant de produits chimiques, chemin du Cornillon, Plaine-Saint-Denis (Seine).
1893. **Santoni**, pharmacien de 1^{re} classe, 30, rue de France, à Nice (Alpes-Maritimes).
1884. **Santos** (Ferreira dos), professeur à la Faculté de médecine, 84, rua dos Laranjeiras, à Rio-Janeiro (Brésil).
1901. **Satie** (Conrad), chef du laboratoire de la maison Jeancard et Gazan, villa Saint-Amans, route de Grasse à Cannes (Alpes-Maritimes).
1874. **Scheurer** (André), au Logelbach, près Colmar (Alsace).
1865. **Schneider** (Théodore), route de Rocourt, à Coincy (Aisne).
1877. **Schœn** (C.), chimiste, 1, rue du Fossé, à Mulhouse (Alsace).
1880. **Schulten** (de), à la bibliothèque de l'Université d'Helsingfors (Finlande).
1899. **Seabra** (Armando de), agronome et directeur du Laboratoire de chimie de l'Inspection des vins et des huiles, Rua 2, Campolide de Cima, à Lisbonne (Portugal).
1896. **Seiça** (Vicente Jose de), pharmacien en chef des hôpitaux, à Coimbre (Portugal).
1896. **Seigneuret** (Louis), licencié ès sciences, à Tournus (Saône-et-Loire).
1891. **Senderens** (J.-B.), professeur à l'Institut catholique, 31, rue Fondevie, à Toulouse (Haute-Garonne).
1887. **Sestini** (Fausto), professeur à l'Université de Pise (Italie).

Date
de
l'admission.

1899. **Severin** (D^r Emile), professeur au Lycée Internat, 7, St. Aebinctz, à Jassy (Roumanie).
1892. **Seyewetz** (A), chef des Travaux à l'École de Chimie industrielle de Lyon (Rhône).
1884. **Silva** (Antonio Joaquim Ferreira da), professeur à l'École polytechnique de Porto, rua da Santa Catharina (Portugal).
1895. **Silva** (Luiz Rebello da), professeur de chimie à l'Institut agronomique de Lisbonne (Portugal).
1895. **Silva** (Wenceslau da), au Laboratoire de l'École polytechnique, à Porto (Portugal).
1880. **Simon** (Eugène), pharmacien de 1^{re} classe, faubourg de France, à Belfort (Haut-Rhin).
1891. **Sisley** (Paul), chimiste-coloriste à l'usine Renard-Villet et Bunand 58, cours Morand, à Lyon (Rhône).
1890. **Soisbault**, pharmacien de 1^{re} classe, à Lannion (Côtes-du-Nord).
1897. **Soulard**, licencié ès sciences, pharmacien à l'hôpital Saint-André, à Bordeaux (Gironde).
1895. **Sousa Gomès** (D^r), professeur de chimie à l'Université de Coimbre (Portugal).
1883. **Spring** (Walthère), 32, rue Beckmann, à Liège (Belgique).
1896. **Steiner** (Arnold), directeur de la fabrique de matières colorantes Sandoz et C^{ie}, à Bâle (Suisse).
1901. **Steché** (Albert), docteur ès philosophie, maison Heine et C^{ie}, Schreiber-Strasse, à Leipzig (Allemagne).
1893. **Stokes** (Henri-N.), professeur à l'Université à Washington (D. C.) (États-Unis).
1887. **Storck** (Fritz), chimiste, Wartburgstrasse, 2, à Dresde (Autriche-Hongrie).
1902. **Sireygeol**, 47, rue Escudier, à Boulogne-sur-Seine.
1900. **Tabart** (Emmanuel), pharmacien de 1^{re} classe, 47, rue du Loing, à Montargis (Loiret).
1888. **Taillandier**, Porte de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise.)
1897. **Tailleur** (Paul), ancien professeur à l'École de médecine de Besançon, 37, Grande-Rue, à Fontainebleau (Seine-et-Marne).
1891. **Taffe** (Henri), chimiste de l'octroi, à Nice (Alpes-Maritimes).
1897. **Tapia** (Francesco J.), professeur à la Faculté de médecine de Bogota (Colombie).
1901. **Tarbouriech**, chef des travaux de chimie à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier (Hérault).
1897. **Teploff** (N.), colonel du Génie impérial russe, 15, rue Wladimirskaïa, à Saint-Petersbourg (Russie).
1898. **Tétré** (Léon-Alexandre), chez M. le D^r Mangenot, 3, rue du Centre, à Pont-à-Mousson (Meurthe-et-Moselle).
1901. **Theulier** (Eugène), ingénieur-chimiste, chef du Laboratoire de la maison Lautier fils, 10, place de Foux, à Grasse (Alpes-Maritimes).
1895. **Thomas** (Victor), maître de conférences à la Faculté des sciences, 23, faubourg de Redon, à Rennes (Ille-et-Vilaine).
1896. **Thomas-Mamert**, professeur à l'Université de Fribourg (Suisse).

Date
de
l'admission.

1891. **Timofejew** (Dr Wladimir), professeur à l'Université de Kharkow (Russie).
1897. **Tissier** (L.), 4, rue Thiboumery, Paris (15^e).
1868. **Tollens** (Bernh.), professeur à l'Université de Göttingen (Allemagne).
1888. **Tournayre**, ingénieur à l'usine à souder du Donetz de MM. Lubinoff, Solvay et C^{ie}, à Lubimoffski-Poste, gouvernement d'Ekaterinoslaw (Russie).
1900. **Ubéda** (Dr José), pharmacien du Corps de santé militaire, Claudio Coello 60. Moderno, à Madrid (Espagne).
1897. **Untrau** (Gustave), 72, boulevard Ornano, Paris (18^e).
1895. **Urbain**, docteur ès sciences, 13, rue Eugène-Delacroix, à Saint-Maurice (Seine).
1899. **Urcelay** (Alberto), pharmacien de 1^{re} classé, à Merida, Yucatan (Mexique).
1894. **Vaillant** (Victor), 87, rue Barthélemy-Delespaul, à Lille (Nord).
1901. **Vallée**, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, à Lille (Nord).
1895. **Van de Velde** (A.), directeur du Laboratoire de la ville, 24, rue du Chantier, à Gand (Belgique).
1892. **Varenné**, 3, rue Montholon, Paris (9^e).
1830. **Velten**, 32, rue Bernard-des-Bois, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1902. **Verdier**, 57, Clovelly Mansions Grays Inn. Road, Londres (Angleterre).
1890. **Vèzes** (Maurice), professeur adjoint à la Faculté des sciences, 15, rue Saubat, à Bordeaux (Gironde).
1895. **Vielle**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Dax (Landes).
1902. **Vila** (Antony), préparateur à l'Institut Pasteur, 243, boulevard Raspail, Paris (15^e).
1888. **Ville** (Jules), professeur à la Faculté de médecine de Montpellier (Hérault).
1896. **Vincent** (E.), prof. à la Faculté de médecine, à Dijon (Côte-d'Or).
1899. **Vitrebert** (E.), chimiste, rue des Ecoles, à Vitry-sur-Seine.
1898. **Vittenet** (Henri), docteur ès sciences physiques, 114, rue de Créqui à Lyon (Rhône).
1887. **Vivier**, à Melun (Seine-et-Marne).
1900. **Voisin**, pharmacien de 1^{re} classe, à Noyon (Oise).
1897. **Warren Smith** (F.), The California, Powder Works, Los Gatos, Santa Clara, Country California (U. S. A.).
1878. **Wassermann** (M.), 17, rue Phalsbourg, Paris (17^e).
1894. **Weinberg** (G.), Ingénieur-chimiste de la C^{ie} des forges et aciéries de Donetz, à Droujkowka, gouvernement d'Ekaterinoslaw (Russie).
1895. **Weisberg** (J.), ingénieur chimiste, à Eu (Seine-Inférieure).
1894. **Welt** (M^{lle} Ida), 814, Lexington Ave, New-York, City (U. S. A.).
1888. **Werner** (Eugène), professeur à l'Université de Tomsk (Sibérie).
1892. **Werner** (A.), professeur à l'Université de Zurich (Suisse).
1895. **Westerbaan Muurling** (F.), in vertrokken naar Zoutmanstraats gravenhage's, à La Haye (Hollande).
1898. **Wheeler** (Edward), 79, Chapel St. Albany, New-York (U. S. A.).

Date
de
l'admission.

1893. **Whitney** (Dr W. R.), Mass. Institute of technology, Boston, Mass. (États-Unis).
1877. **Wilde** (P. de), professeur à l'École royale militaire, 82, rue Mercelis, à Bruxelles (Belgique).
1883. **Winssinger** (Camille), ingénieur des mines, 68, rue Hôtel-des-Monnaies, Saint-Gilles, Bruxelles (Belgique).
1873. **Witthaus**, professor of chemistry and physics, 410, East, 23th Street, à New-York (États-Unis).
1883. **Zaboudski** (Grégoire G.), colonel d'artillerie, professeur à l'Académie d'artillerie, à Saint-Pétersbourg (Russie).
1886. **Zalocostas**, 15, rue d'Adrien, à Athènes (Grèce).
1901. **Zamanos** (Dr Demetrius), 9, rue Nicolas-Charlet, Paris (15^e).
1884. **Zarifopol**, licencié ès sciences, à Roman (Roumanie).
-

MM les membres sont instamment priés de donner connaissance au secrétaire général des changements survenus dans les adresses.

CONFÉRENCE

Faite par **M. RAMSAY**

Professeur à University College

*Sous la présidence de M. BERTHELOT, président d'honneur
de la Société chimique,
Secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences.*

MONSIEUR LE PRÉSIDENT, MESSIEURS,

La découverte de l'argon, en 1894, suivit la publication faite par lord Rayleigh qui, dans le cours de ses travaux sur les densités des gaz, avait trouvé que l'azote de l'air atmosphérique possède une densité supérieure d'un deux-cent-trentième à celle de l'azote provenant de sources chimiques. Ce phénomène était absolument inattendu, et personne n'en avait soupçonné la cause jusqu'au 8 août de cette même année, date à laquelle nous annonçâmes qu'il faut attribuer cette différence à la présence dans l'azote atmosphérique d'un nouveau gaz, auquel nous avons donné le nom d'« argon ». Il faut donc avouer que la découverte de l'argon était une espèce d'accident ; accident, pourtant, qui devait son origine, d'abord à Cavendish, puis aux recherches très délicates d'un maître dans l'art de l'expérimentation.

S'il m'est permis d'attribuer le mot « accident » à la découverte de l'argon, celle de l'hélium a plus encore ce caractère. M. Hilbrand, le célèbre minéralogiste du Bureau géologique de Washington, en faisant l'analyse de certains minéraux uranifères des Etats-Unis, fut frappé du fait qu'en les chauffant au rouge, ou en les traitant par l'acide sulfurique, ils laissaient échapper un gaz qu'il avait pris pour de l'azote. La clèveite, en particulier, lui avait fourni un plus grand rendement de ce gaz qu'aucun autre minéral. J'étais alors à la recherche d'indications qui puissent me mettre sur la voie de la synthèse des composés de l'argon ; je me suis procuré une quantité suffisante de ce minéral, et, selon les

procédés indiqués par M. Hillebrand, je l'ai fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu. Le gaz qui s'échappait ne présentait pas, cependant, le spectre de l'argon ; il montrait une raie identique à celle observée pour la première fois par M. Janssen, à l'occasion d'une éclipse de soleil qui eut lieu l'an 1868, et que l'on croyait d'abord appartenir à l'hydrogène. MM. Frankland et Lockyer, qui firent une étude spéciale de cette ligne spectrale, pour l'identifier, eurent l'idée qu'il fallait l'attribuer à un élément jusqu'alors inconnu sur la terre, et qu'ils ont, en conséquence, nommé « hélium ». Le spectre de l'hélium, qui comprend d'autres lignes, rouges, vertes et violettes, explique la présence de ces lignes dans le spectre de plusieurs des étoiles fixes.

La découverte de ces deux gaz élémentaires était donc, d'une certaine manière, fortuite. Celle des autres éléments de ce groupe, le néon, le krypton et le xénon, ne possède rien de ce caractère ; elle demanda une recherche longue et pénible, durant plus de deux ans.

Il n'est pas nécessaire de vous rappeler que, la densité de l'hélium étant 2, et celle de l'argon 20, et le rapport entre les chaleurs spécifiques à volume et à pression constante étant égal à $1\frac{2}{3}$, les poids atomiques sont respectivement 4 et 40. Or, les éléments qui précèdent et qui suivent l'hélium et l'argon dans la table périodique sont, d'un côté, l'hydrogène et le lithium ; le chlore et le potassium de l'autre.

Ces éléments, et d'autres qui se trouvent dans les mêmes colonnes, sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Hydrogène.	Hélium.	Lithium.
1	4	7
Fluor.	?	Sodium.
19		23
Chlore.	Argon.	Potassium.
35.5	40	39
Brome.	?	Rubidium.
80		85
Iode.	?	Cæsium.
127		133
?	?	?

Il était évident, à première vue que, dans la colonne dont l'hélium est le premier élément, il en manque d'autres qui correspondraient au fluor, au brome et à l'iode d'un côté ; au sodium, au rubidium et au cæsium, de l'autre.

En choisissant un sujet pour mon discours de président de la section chimique de l'Association britannique, à l'occasion de sa visite à Toronto, au Canada, j'avais pris pour titre : « Un Gaz inconnu ». J'aurais pu prédire l'existence de trois gaz inconnus, mais le rôle de prophète n'était pas de mon goût, et je ne voulais pas courir le risque d'une méprise par une trop grande fécondité de prédictions. Il n'était pas difficile de prédire les propriétés de ce gaz inconnu ; il devait bouillir à une température encore plus basse que l'argon ; il devait montrer un spectre aussi brillant mais plus compliqué que celui de l'hélium ; et, comme les deux gaz déjà connus, il devait être inactif, n'entrant pas en combinaison avec les autres éléments. Enfin, il devait être placé entre l'hélium et l'argon.

Le champ d'opération pour la recherche de cet élément était suffisamment étendu — aussi grand que l'univers. D'abord, M. Collie et moi, nous avons essayé d'exploiter les minéraux, car il nous a paru probable que le nouveau gaz devait se trouver associé avec l'hélium. Les autorités du Musée britannique eurent l'obligeance de nous fournir des échantillons de la plupart des minéraux ; nous les avons chauffés les uns après les autres, et, parmi plus d'une centaine, vingt environ nous ont donné plus ou moins d'hélium ; un seul, le malacone, nous a fourni un gaz qui montrait le spectre de l'argon. Nous avons commandé de plus grandes quantités des minéraux qui nous avaient donné un rendement considérable de gaz ; ils étaient tous uranifères ; l'étude des spectres ne nous a révélé aucune ligne nouvelle.

A cette époque, M. Lockyer et d'autres astronomes avaient l'idée que l'hélium doit être un mélange ; car on avait remarqué que dans certaines étoiles la raie verte était beaucoup plus forte que la raie jaune. Pour résoudre cette question, nous avons exécuté une diffusion méthodique de l'hélium provenant de diverses sources, ce qui nous a occupés pendant plus de trois mois. Au bout de ce temps, aucun résultat ; nous n'obtenions que de l'hélium que nous croyons être parfaitement homogène ; et, en même temps, un résidu qui donnait le spectre de l'argon assez distinctement. Je peux, néanmoins, anticiper sur les événements en vous racontant que nous avons réussi, en faisant passer 500 centimètres cubes de cet hélium à travers un serpentín en verre, plongé dans l'hydrogène liquide, à séparer un résidu solide, d'un quart de centimètre cube, qui montrait, non seulement le spectre de l'argon, mais les deux raies, l'une jaune, l'autre verte, si caractéristiques du crypton. Pour ce travail, j'ai eu l'aide précieuse de M. Travers.

Il faut mentionner, en passant, que M. Travers a démontré que la raie verte de l'hélium se renforce lorsqu'on réduit la pression, et qu'il n'est pas possible d'isoler deux espèces de matières, dont le spectre de l'une présentât une raie verte, l'autre, une raie jaune.

Les météorites ont ensuite été l'objet de notre attention. Grâce à la bonté du lieutenant Peary, explorateur polaire, j'ai obtenu un assez grand échantillon de la célèbre météorite du Groënland; on a eu l'obligeance de m'envoyer une météorite de Virginie, dans les Etats-Unis, et sir William Huggins, en ce moment président de la Société royale, a mis à ma disposition six petits aérolithes. Ce fut celui provenant de la Virginie qui, seul, a fourni du gaz inactif; il contenait l'argon et l'hélium. Pendant ces derniers jours, on m'a envoyé encore un échantillon d'une autre météorite de provenance semblable; on soupçonne qu'elle appartenait au même essaim que celle que j'avais déjà examinée; son rendement en gaz fut très faible et il ne contenait qu'une trace d'hydrogène, la plus grande partie étant formée de méthane, et le résidu, après élimination de tous les gaz ordinaires, montra un très faible spectre d'argon. J'ai cru apercevoir, en même temps, la raie verte de l'hélium, mais je n'en suis par certain.

Les eaux minérales ne nous ont fourni que de l'hélium et de l'argon. Les sources thermales de Bath, nommées par les Romains « aqua solis » (serait-ce une prévision de la découverte de l'hélium?) fournirent un gaz qui présentait les spectres de l'argon et de l'hélium après que les autres gaz eussent été éliminés. M. Travers et moi, répétant les expériences de MM. Troost et Bouchard, avons examiné les eaux de Cauterets, les eaux sulfureuses et les eaux d'Islande, sans pouvoir apercevoir de lignes inconnues. Enfin, après avoir épuisé toutes les sources imaginables dans la recherche de l'élément soupçonné, nous l'avons finalement trouvé tout autour de nous. Cela ne rappelle-t-il pas ce qui arrive souvent lorsque, cherchant partout ses lunettes, on les trouve enfin sur le front? Il en est toujours ainsi, et je crois n'exprimer qu'une opinion générale, lorsque je dis que l'on commence toujours par l'appareil le plus compliqué, que l'on se sert toujours des méthodes les plus élaborées, pour simplifier ensuite méthodes et appareils à mesure que le travail progresse.

Les gaz déjà connus, l'argon et l'hélium, étant inactifs, les autres, appartenant au même groupe, devaient avoir le même caractère; il fallait donc les chercher dans l'air atmosphérique, car, selon toute probabilité, ils devaient conserver l'état gazeux jusqu'à une température assez basse. Grâce à l'obligeance de

M. Hampson, inventeur d'un appareil excellent pour opérer la

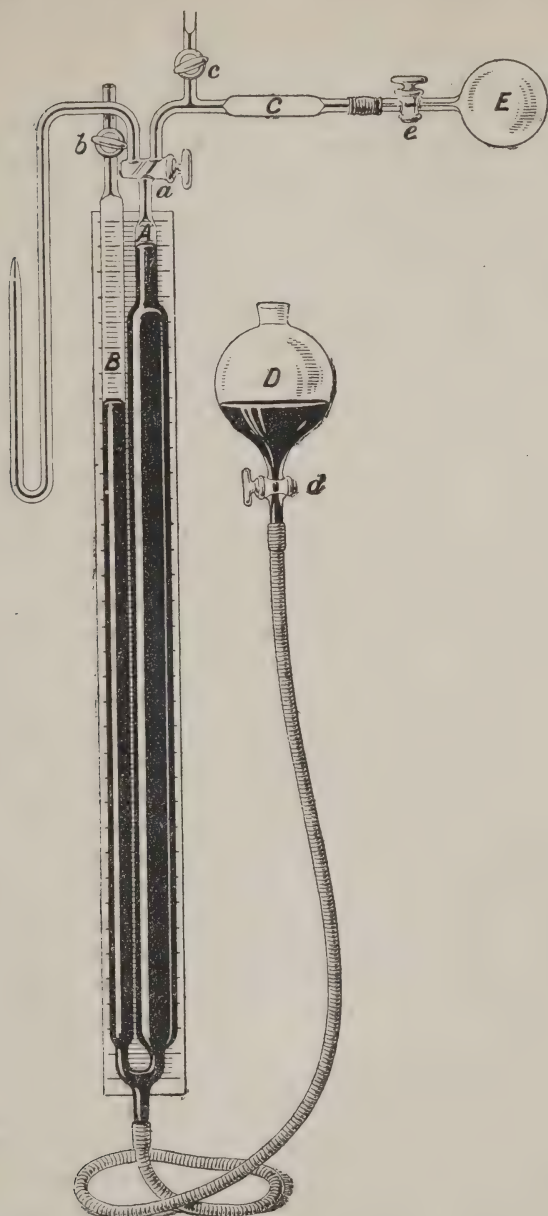


Fig. 1. — Appareil employé pour remplir les ballons en déterminant la densité des gaz rares.

liquéfaction de l'air, qui donne pour une force de 5 chevaux un rendement de près d'un litre et demi par heure, nous avons expérimenté avec un litre de ce liquide précieux. Après nous être familiarisés avec le maniement de cet agent nouveau, nous en avons laissé évaporer la plus grande partie. Après avoir purifié selon les méthodes maintenant bien connues, le litre de gaz fourni par l'évaporation de la dernière goutte de liquide, nous avons été frappés, en examinant son spectre, de la présence de deux lignes, l'une verte, l'autre jaune, toutes les deux d'une intensité extraordinaire ; et la densité de ce mélange, pour la plus grande partie formé d'argon, était 22.5 au lieu de 20. M. Berthelot eut l'obligeance d'annoncer à l'Académie des sciences la naissance d'un nouveau-né, sous le nom de crypton, nom qui signifie « caché ».

En attendant l'envoi d'air liquide qui nous avait été promis par M. Hampson, M. Travers avait préparé une assez grande quantité d'argon — environ quinze litres. Nous étant procuré une plus grande quantité d'air liquide, nous ne tardâmes pas à liquéfier cet argon, en le faisant entrer dans une ampoule entourée d'air liquide, bouillant sous pression réduite. L'appareil était arrangé de telle façon qu'il était possible d'isoler les premières, ainsi que les dernières fractions du gaz, dans des réservoirs à mercure, tandis que les portions moyennes entraient dans le grand gazomètre à eau qui avait servi à contenir l'argon brut. Une détermination de la densité de ces différents échantillons montra que les parties du gaz qui bouillaient à la plus basse température devaient contenir un corps plus léger que l'argon ; les dernières fractions, cependant, n'étaient guère plus lourdes que l'argon lui-même. Nous en avons déduit, par conséquent, que la teneur de l'argon brut en gaz léger, devait être beaucoup plus considérable qu'en gaz lourd. Un tube de Plücker, chargé de gaz léger, nous a montré un spectre superbe, caractérisé par une foule de lignes rouges et oranges, et qui donnait une lumière intense couleur de feu. Ce fut ainsi que nous découvrîmes le néon, élément qui devait se trouver entre l'hélium et l'argon dans le tableau périodique des éléments.

Il fallait ensuite nous procurer un appareil pour liquéfier l'air, afin de pouvoir opérer avec des quantités plus grandes ; mais cela demandait du temps. En attendant, nous avons essayé de purifier le néon et le crypton, mais sans succès, à cause de la faible quantité dont nous disposions. Il est inutile de dire que la méthode consistait à les fractionner d'une manière méthodique. Dans ces opérations nous nous sommes servis de

plus de trente litres d'air liquide ; nous avons pris soin de ne pas jeter les dernières portions, et nous avons réussi à préparer une quantité considérable de crypton. Mais ce crypton se comportait d'une façon capricieuse ; tantôt plus léger, tantôt plus lourd et nous n'en découvrîmes la cause que plus tard. Le résidu obtenu après avoir liquéfié et épuisé par la pompe l'argon, qui possède une tension de vapeur de beaucoup supérieure à celle du crypton, ne paraissait pas s'évaporer d'une manière uniforme ; il restait toujours comme résidu une substance blanche ; ayant une tension de vapeur encore moindre que celle du crypton. L'examen du spectre de ce gaz donna l'explication du phénomène. Les lignes jaune et verte du crypton étaient beaucoup affaiblies, et elles étaient remplacées par un spectre moins brillant. Par l'interposition d'une bouteille de Leyde, la lumière émise possédait une couleur bleue de ciel, et le spectre montrait des lignes nombreuses, spécialement dans la région verte et bleue ; ce spectre appartient encore à un nouvel élément, auquel nous avons donné le nom de *xenon* — l'étranger.

Pour obtenir ces éléments en quantité suffisante il nous fallait recommencer la série des opérations. Je vous décrirai d'abord le procédé grâce auquel nous réussîmes à séparer le néon de l'air, sans nous donner la peine de commencer par la préparation de l'argon sur une grande échelle.

La machine qui nous a servi à liquéfier l'air consiste en une pompe Whitehead, comprimant l'air à une pression de 180 atmosphères, et un appareil de liquéfaction. Le principe bien connu de ce dernier est l'échappement de l'air à travers une soupape située à la partie inférieure de l'appareil ; l'effet Joule-Thomson est ainsi utilisé, et l'air refroidi passe autour du serpentin de cuivre, qui sert à conduire l'air comprimé à la soupape. L'air, déjà refroidi par sa dilatation, absorbe la chaleur du serpentin ; le jet d'air se refroidit progressivement, et 8 minutes après la mise en marche de la machine, l'air liquide s'écoule. On le reçoit dans des flacons à doubles parois.

Il est évident que l'azote, dont le point d'ébullition est moins élevé que celui de l'oxygène, se liquéfiera en moins grande quantité que ce dernier. A plus forte raison, les gaz les plus légers, le néon et l'hélium conserveront l'état gazeux. Or, en utilisant l'air liquéfié, bouillant sous pression réduite, pour refroidir l'air qui échappe à la liquéfaction, comprimé sous une pression de plus d'une atmosphère, le mélange des gaz légers se liquéfie à son tour dans l'ampoule *a* (fig. 3). Après avoir récolté environ un demi-

litre de ces gaz liquéfiés, nous les avons fait bouillir en abaissant la pression, et en faisant passer à travers le liquide, en ouvrant le robinet *b*, les gaz les moins liquéfiables. Une espèce de frac-

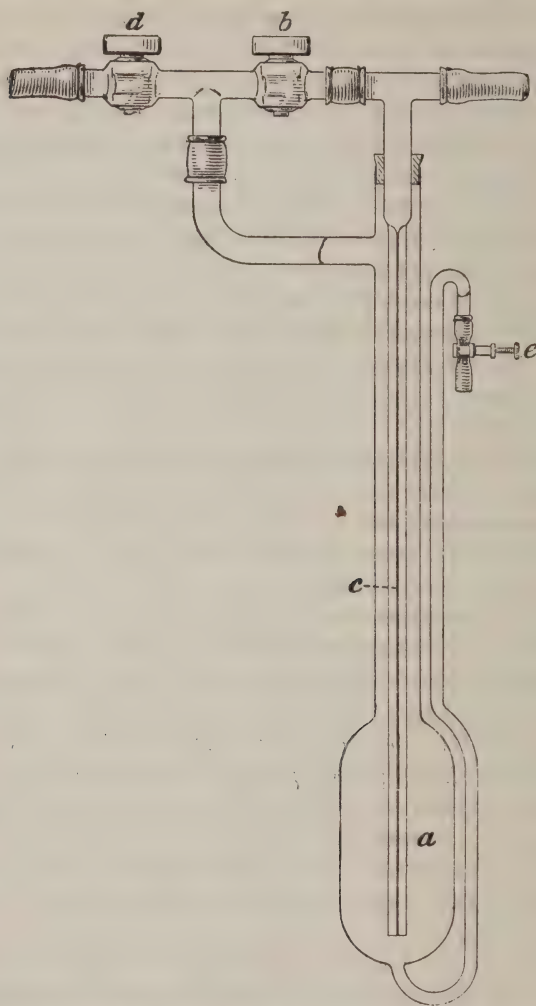


Fig. 3. — Appareil pour condenser les parties les moins liquéfiables de l'air atmosphérique : préparation du néon.

tionnement a lieu, et le premier quart des gaz évaporés se rend dans un gazomètre. La partie inutile est rejetée à travers *c* dans le vaisseau qui a servi à refroidir les gaz liquéfiés. De cette

manière, nous avons rempli un gazomètre de 180 litres d'un mélange qui contenait de l'azote en quantité prépondérante; de l'oxygène et des gaz encore plus légers.

Pour éliminer l'oxygène et l'azote, nous nous sommes servi, comme à l'ordinaire, de cuivre chauffé au rouge, et d'un mélange de magnésium et chaux, selon le procédé recommandé par M. Maquenne. Il nous resta plus d'un litre d'argon; nous l'avons liquéfié, et grâce à un fractionnement méthodique, nous avons séparé cinquante centimètres cubes d'un gaz qui montrait le spectre du néon.

La séparation du néon de l'argon, quoique pénible, ne présente aucune difficulté. Mais nous ne tardâmes pas à reconnaître que nous avions affaire à un mélange de néon et d'hélium. Pour être d'accord avec le tableau périodique, il fallait en effet que le néon eût une densité égale à 10; mais la densité de notre échantillon presque dépourvue d'argon n'était que 8,5. Il devenait nécessaire de séparer le néon de l'hélium.

Après plusieurs tentatives, parmi lesquelles je mentionnerai la diffusion méthodique, la dissolution dans l'oxygène liquide et dans l'azote liquide, nous étions encore loin de notre but. La densité ne changeait pas; mais elle gardait la valeur 8,5. Il nous fallait donc chercher un moyen de solidifier le néon, tout en laissant l'hélium à l'état gazeux.

Il n'existe qu'un moyen pour cela : c'est l'emploi de l'hydrogène liquide. M. Olszewski était arrivé le premier à liquéfier l'hydrogène; mais il ne l'avait pourtant obtenu qu'à l'état de brouillard. M. Dewar, grâce à un appareil dont aucune description n'existe dans la littérature, a réussi à préparer d'assez grandes quantités d'hydrogène liquide. Nos expériences avec la machine Hampson, cependant, nous ont convaincus du fait que, en modifiant sa construction, elle devait arriver à produire l'hydrogène liquide. M. Travers a fait le projet de la machine, et aidé par M. Holding, notre mécanicien, s'est chargé de la construire.

Je ne m'éloignerai pas beaucoup de mon sujet en disant quelques mots à propos de ces expériences. L'hydrogène préparé selon la méthode ordinaire, au moyen de zinc et d'acide sulfurique étendu, après lavage à la soude caustique, au bichromate, et au nitrate d'argent, entre dans un gazomètre en fer dont l'eau avait été préalablement saturé avec l'hydrogène. De là, il entre dans le compresseur Whitehead, et, après compression, passe à travers un cylindre rempli de potasse caustique solide, qu'il débarrassé d'eau et d'acide carbonique. Il passe ensuite à travers un tube en cuivre,

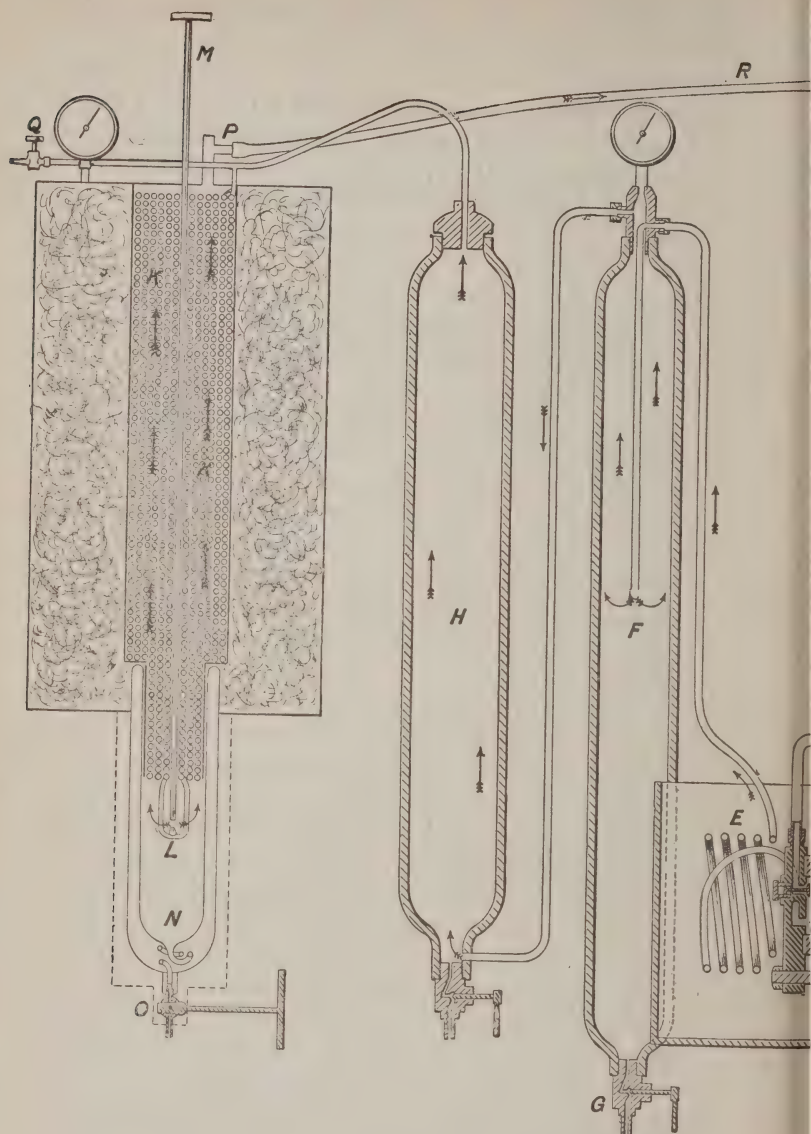
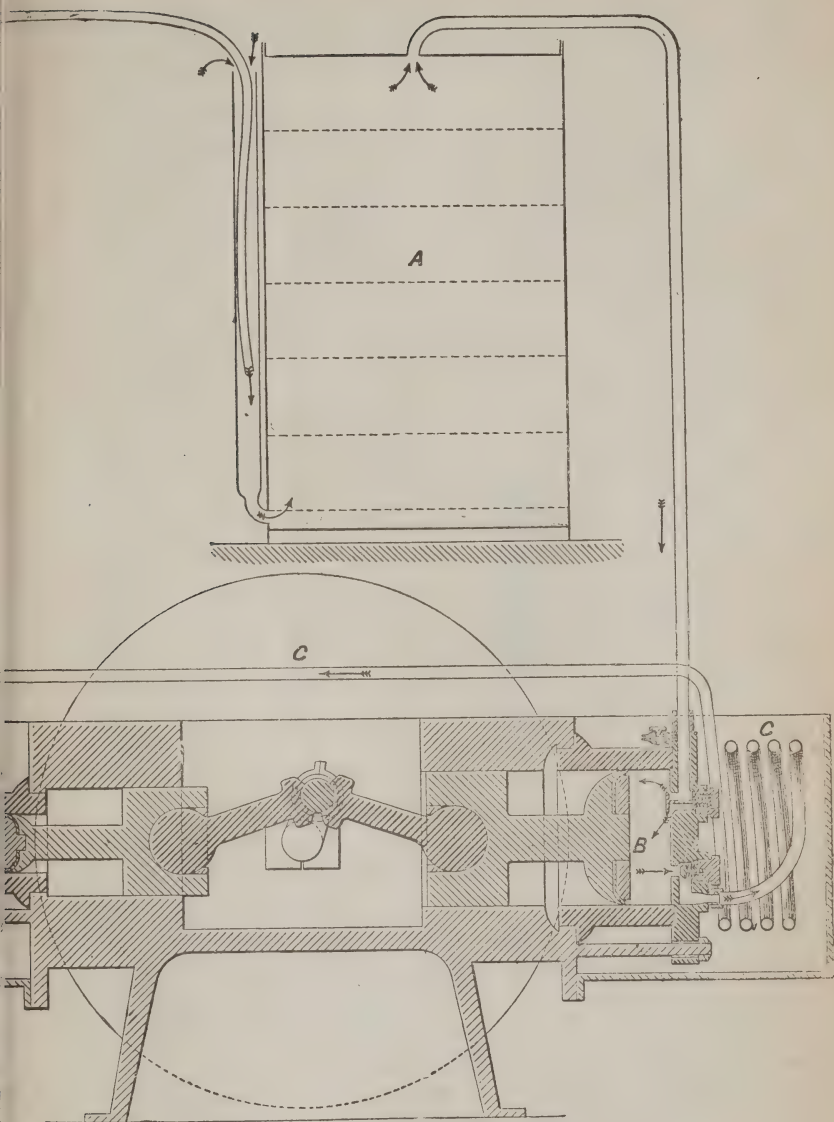


Fig. 2. — Appareil Hampson



pour produire de l'air liquide.

plongé dans un mélange d'acide carbonique solide et d'alcool, d'où il traverse un serpentín semblable, entouré d'air liquide. Le serpentín est relié à l'appareil de liquéfaction. Celui-ci diffère de l'appareil Hampson; le serpentín traverse deux chambres, dont la supérieure contient de l'air liquide bouillant à la pression ordinaire; l'inférieure, dans laquelle on laisse entrer de temps en temps au moyen d'une soupape l'air liquide, provenant de la chambre supérieure, communique avec une pompe, qui réduit la pression jusqu'à 10 centimètres; et conséquemment abaisse la température de l'air bouillant. Le serpentín, après avoir traversé cette chambre, refroidie à -205° , se rétrécit; c'est-à-dire que les spires deviennent plus rapprochées les unes des autres. La partie inférieure est entourée d'un tube à doubles parois, lui-même entouré d'un tube plus large qui contient un autre vaisseau à doubles parois, servant à recevoir l'hydrogène liquéfié. Il faut commencer l'opération par la préparation de 8-10 litres d'air liquide. On nettoie la pompe, on fait les connexions à la machine qui sert à liquéfier l'hydrogène, et l'on comprime celui-ci jusqu'à 150 atmosphères, refroidi à -205° , pour intensifier l'effet Joule-Thomson. Le gaz, s'échappant par la soupape inférieure, se refroidit au-dessous de son point d'ébullition à la pression atmosphérique, et le liquide s'écoule dans le vaisseau à vide. Une fois tous les préparatifs finis, l'opération ne dure pas longtemps; en une demi-heure on obtient près d'un demi-litre d'hydrogène liquide. Comme vous le savez, c'est un liquide incolore, mobile; il se conserve facilement quelque temps dans un tube à vide argenté, entouré d'air liquide. Grâce à cet agent puissant la séparation du néon et de l'hélium n'a présenté aucune difficulté, le néon se transformant en un solide blanc, et l'hélium restant gazeux.

Le fractionnement de la partie la plus dense des gaz inactifs était assez délicat; à la température de l'air liquide, l'argon reste gazeux, tandis que le crypton et le xénon se congèlent; mais naturellement, lorsqu'on ne possède que peu de gaz rares, on désire en tirer tout le parti possible. Conséquemment l'argon séparé par la pompe ne fut pas rejeté; nous l'avons liquéfié plusieurs fois pour obtenir tout le crypton et le xénon qu'il contenait. Le crypton possède une tension de vapeur de plusieurs millimètres, même à -185° , et quoique solide, il se vaporise plus facilement que le xénon; mais une séparation complète demande plusieurs répétitions du fractionnement. Figurez-vous, par exemple, la séparation de l'hexane d'avec l'octane, et vous aurez une idée de la marche du procédé.

Ayant obtenu les gaz à l'état de pureté, nous nous sommes mis ensuite à en déterminer les propriétés physiques, en première ligne la densité. Les quantités disponibles étaient, cependant, bien petites. Nous possédions environ 20 centimètres cubes de néon, 10 de crypton et 4 de xenon. Pour les peser nous nous sommes

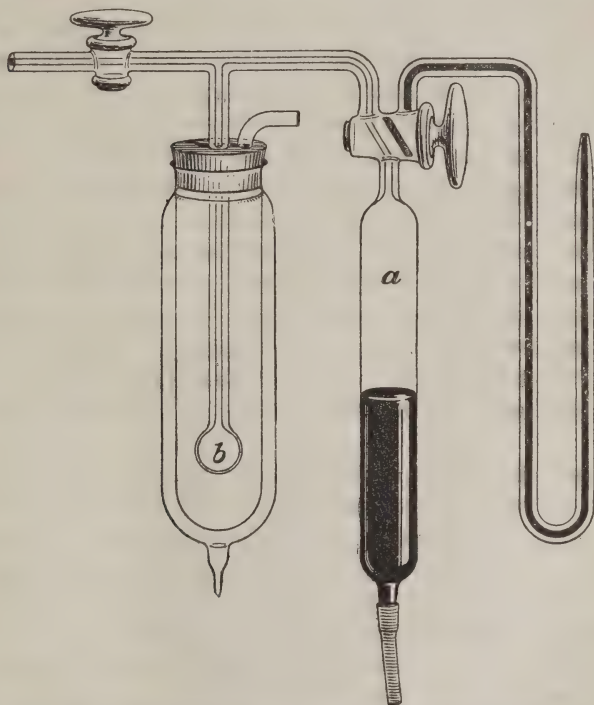


Fig. 4. — Appareil pour le fractionnement des gaz rares.

servis d'une balance d'Ærtling dont la sensibilité surpassait un vingtième de milligramme. Les ampoules ne contenaient que 30 et 7 centimètres cubes respectivement. Le poids total du néon que nous avons pesé n'était que de 11 milligrammes, celui du crypton, de 15 milligrammes et celui du xenon de 12 milligrammes.

Les densités trouvées sont :

Néon.....	9.96
Crypton.....	40.8
Xenon.....	64.0

Les poids atomiques sont conséquemment :

Néon.....	49.92
Crypton.....	81.6
Xenon.....	128.0

Sur de si petites quantités nous n'avons pas essayé de déterminer le rapport des chaleurs spécifiques des gaz purs ; mais plusieurs déterminations faites avec des échantillons encore impurs nous ont toujours donné des chiffres qui correspondent à la monatomicité. En doublant, donc, les densités, on arrive à la connaissance des poids atomiques.

A première vue on reconnaît que ces corps forment une série comparable à celle des métaux alcalins ; et les chiffres montrent que les gaz de l'air doivent occuper une place entre les halogènes d'un côté et les métaux de la série du lithium de l'autre. Le tableau ci-dessus en montre l'ordre. Les nouveaux éléments ne sont ni positifs ni négatifs ; ils ne forment pas de combinaisons bien marquées, car je ne crois pas qu'il faille attacher trop d'importance aux combinaisons (s'il y en a) qui s'obtiennent en faisant passer des étincelles à travers les gaz entre des électrodes de platine ou d'aluminium, ou en traitant un mélange de vapeur de benzène ou d'hydrocarbures semblables et des gaz par l'effluve électrique, comme l'a fait M. Berthelot. Il me paraît que de tels corps sont plutôt analogues à des solutions solides qu'à de vraies combinaisons.

Comme l'a indiqué M. Lothar-Meyer, les autres propriétés des éléments doivent changer avec leur position dans la table périodique. Nous nous sommes mis, alors, à comparer les volumes atomiques, les réfraktivités, les tensions de vapeur, les compressibilités de ces éléments à l'état gazeux, en un mot d'étudier leur périodicité. Considérons-les chacune à leur tour.

D'abord les volumes atomiques. Le gaz à étudier, mesuré dans un tube jaugé *c*, était comprimé dans un tube capillaire *d*, plongé dans un liquide refroidi, ayant à peu près la température d'ébullition du gaz liquéfié à la pression atmosphérique. Le volume du liquide était observé, ainsi que la contraction du volume gazeux. De cette contraction, on déduisait le poids, et il était possible, de cette manière, d'obtenir la densité du liquide, même avec une quantité excessivement petite. Nous devons avouer que nous n'avons réussi à liquéfier ni l'hélium ni le néon ; mais l'argon, le krypton et le xénon nous ont donné des résultats utiles.

Nous avons mesuré les réfraktivités de tous ces gaz, selon la méthode employée par lord Rayleigh pour l'hélium et l'argon. La lumière d'une lampe, après avoir traversé une fente très étroite et une lentille donnant des rayons parallèles, passe à travers deux tubes placés l'un à côté de l'autre. En même temps, une certaine quantité de lumière passe au-dessus des tubes. Cette dernière

portion, après avoir traversé deux fentes assez larges, est concentrée d'abord au moyen d'une lentille ordinaire, puis par une lentille cylindrique et pénètre enfin dans l'œil de l'observateur. Cette lumière, qui n'a pas passé à travers les tubes parallèles, produit des franges fixes, qui servent de points de comparaison pour les

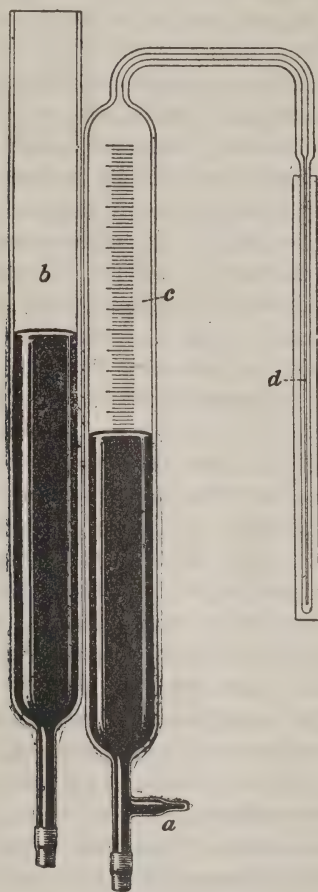


Fig. 5. — Appareil pour déterminer les densités des liquides.

franges produites par le passage des rayons de lumière qui passent dans les tubes inférieurs contenant les gaz. Ces tubes communiquent avec un manomètre, grâce auquel on peut diminuer la pression des deux gaz dans les tubes. Imaginons, par exemple, que les deux tubes contiennent de l'air atmosphérique ; il faut, pour maintenir l'état stationnaire de la frange inférieure, diminuer

ou augmenter la pression dans les deux tubes d'une même quantité. Remplaçons l'air de l'un des deux tubes par un autre gaz ; pour maintenir la frange immobile, il faut alors que l'altération dans la pression dans les deux tubes soit différente. Pour un gaz qui possède une réfractivité moindre que celle de l'air, il faut le comprimer afin d'augmenter sa masse, pour balancer la plus grande réfractivité de l'air. Les réfractivités, en un mot, sont en raison inverse des pressions.

Nous n'avons pas trouvé possible d'élever la température entre celle du point d'ébullition de l'argon, — 186° , et celle de l'atmosphère comme nous l'aurions voulu, afin de mesurer les tensions de vapeur. En conséquence nous nous sommes servi d'un artifice décrit par M. Sydney Young, mon collaborateur à Bristol, et moi, grâce auquel on peut calculer toute la courbe des tensions de vapeur, si l'on connaît deux, ou mieux, plusieurs points de cette courbe. Cette méthode est bien simple, et quoique je l'aie décrite ailleurs, je peux vous en donner un court résumé. Ayant mesuré, par exemple, la tension de vapeur de l'argon à deux températures déterminées, prenons le rapport entre ces températures, exprimées en degrés absolus, et celle d'un autre liquide, l'eau, aux mêmes pressions. Traduisons ces données en un graphique, sur papier carrelé, en portant en abscisses la température de l'eau, et en ordonnées les rapports trouvés, et joignons les points par une ligne droite. En lisant alors les températures de la vapeur d'eau qui correspondent à des pressions déterminées : à 100, 200, 500, 1000 millimètres et, ainsi de suite, nous obtenons les rapports qui correspondent à ces températures et, en conséquence, aux pressions mentionnées ; puis, par un calcul très simple, les températures d'ébullition de l'argon aux pressions données. Cette méthode dont l'exactitude a été constatée par une vingtaine d'exemples, sert à donner la courbe complète des pressions de vapeur. Il est même possible d'arriver à la connaissance de la température critique si l'on a déterminé la pression critique ou *vice versa*.

De cette manière nous avons déterminé les pressions de vapeur des trois nouveaux gaz, l'argon, le crypton et le xenon. Quant au néon, la température la plus basse que nous pouvions atteindre au moyen de l'azote solide à des pressions très faibles, ne nous permit pas de le liquéfier même à des pressions suffisamment élevées pour avoir produit la liquéfaction si elle eut été possible ; la température critique du néon est donc moindre que 63° absolus. Celle de l'hélium est beaucoup plus basse.

Tout récemment, M. Travers aidé par M. Jaquerod de Genève

qui travaille actuellement dans mon laboratoire, ont fait plusieurs tentatives pour liquéfier l'hélium. Ayant préparé environ 400 centimètres cubes d'hydrogène liquide, ils l'ont fait bouillir sous une pression de 100 mm. de mercure. Le point d'ébullition de l'hydrogène qui, à la pression atmosphérique est environ $20^{\circ},4$ absolus, s'abaisse jusqu'à son point de solidification; un thermomètre à hélium, sous pression réduite, leur a donné la température 14° pour le point de vaporisation d'hydrogène solide, à la plus basse pression qu'ils pussent obtenir à l'aide d'une pompe Fleuss. L'hélium, comprimé jusqu'à une pression de 40 atmosphères n'a pas pas montré trace de liquéfaction.

Il n'a pas encore été possible de trouver un moyen propre à produire une température comprise entre celle du point d'ébullition de l'hydrogène à la pression ordinaire, et celle du point d'ébullition d'azote à des pressions très faibles; ainsi le point d'ébullition du néon reste encore inconnu. Tout ce qu'on peut dire, c'est que sa tension de vapeur à $20^{\circ},4$ absolus est d'environ 12 millimètres.

Pour résumer : les points d'ébullition, les points de fusion et les points critiques des gaz nouveaux sont :

	Hélium.	Néon.	Argon.	Crypton.	Xénon.
Point d'ébullition.....	»	»	$-186^{\circ}1$	$-151^{\circ}7$	$-100^{\circ}1$
Point de fusion.....	»	»	$-187,9$	$-169,0$	$-140,0$
Point critique.....	»	»	$-117,4$	$-62,5$	$+14,75$
Pression critique en mètres de mercure..	»	»	$40,2$	$41,24$	$43,5$

Le xénon se laisse liquéfier lorsque le tube qui le contient est plongé dans l'eau courante à une pression assez élevée. C'est un liquide mobile et incolore comme les autres; à l'état de congélation, ils forment des solides blancs.

Nous avons construit des courbes qui représentent les propriétés de ces éléments, en comparaison avec les autres, arrangés dans le système périodique; il suffit de dire que les volumes spécifiques, les points d'ébullition, les réfractivités montrent une progression de l'un à l'autre, comme on pouvait s'y attendre. Nous considérons comme un fait établi que ces éléments forment un groupe à part qui relie les deux groupes si différents, celui des halogènes, et celui des métaux alcalins.

Pour une recherche qui touche tout un groupe d'éléments, il n'est pas possible de progresser sans partager le travail. Si grand est le nombre des problèmes intéressants à envisager de tous côtés. Pen-

dant les deux dernières années, M. Cyril Baly n'a pas cessé de faire des mesures des spectres de ces gaz. Vous comprendrez la grandeur de ce travail lorsque je vous dirai que chaque élément donne deux spectres, l'un, avec la décharge ordinaire dans un tube Plücker, et l'autre lorsqu'on interpose une bouteille de Leyde, et que le spectre du xénon seul ne contient pas moins de 3500 lignes. M. Baly a pris des photographies nombreuses des spectres produits au moyen d'un réseau construit par Braisher d'Alleghany, qui donne des résultats superbes. Ses mesures ne sont pas encore publiées, mais elles sont presque complètes. Je puis, néanmoins, vous donner une idée de ces spectres en vous montrant des tubes qui contiennent ces gaz, et en projetant sur l'écran des dessins dans lesquels les plus importantes des lignes sont reproduites.

En terminant qu'il me soit permis d'attirer votre attention sur la coïncidence remarquable qui existe entre la position des lignes dans le spectre de l'aurore boréale et celle du crypton. Voici ce qu'il en est : — M. Paulsen a mesuré les positions approximatives de 22 lignes dans le spectre de l'aurore boréale ; il se trouve que chacune de ces lignes correspond assez exactement aux lignes du crypton. Plus récemment, M. Sykera a publié des mesures plus détaillées de 8 lignes qui correspondent toutes avec un grand degré d'exactitude aux lignes mesurées par M. Baly. Pour la ligne verte, par exemple, qui est la plus forte dans le spectre du crypton et qui possède la longueur d'onde 5570.50, M. Sykera a trouvé 5570. Or, on peut se poser les questions suivantes : — Pourquoi le spectre de crypton est-il visible, considérant la grande densité de ce gaz et la hauteur (au moins 100-200 kilomètres) de l'aurore boréale au-dessus de la terre ? Pourquoi ne voit-on pas les spectres des autres gaz de l'atmosphère, l'azote, l'oxygène et l'argon, qui existent en quantité beaucoup plus considérable ? Et pourquoi ne voit-on pas non plus ceux de l'hélium et du néon, qui donnent des lignes spectrales très brillantes ?

Quoique je ne puisse donner une réponse tout à fait satisfaisante à ces questions, je peux vous parler de quelques expériences que j'ai faites, qui montrent la haute visibilité du spectre du crypton, lorsqu'il est mélangé à d'autres gaz. Tandis qu'un mélange de 10 pour cent d'hélium et de 90 d'hydrogène introduit dans un tube Plücker ne montre plus le spectre de l'hélium, 1 partie d'hydrogène dans 100,000 d'hélium montre encore son spectre. Le spectre de l'argon s'éteint pour un mélange d'une partie de ce gaz avec 1.500 d'hélium ; celui de l'azote n'est plus visible lorsqu'on mélange ce gaz avec 1200 volumes d'argon ; mais il est encore

possible de reconnaître la ligne verte d'une partie de crypton mélangé avec 3 millions de volumes d'hélium; la pression du crypton n'excède pas dans ce cas 20 millionièmes d'atmosphère. Mélangé avec de l'oxygène, le spectre du crypton persiste encore même avec une dilution de 1,250,000 à une pression encore moindre. La ligne verte du crypton, enfin, possède une visibilité et une persistance extraordinaire, tandis que les spectres des autres gaz atmosphériques disparaissent, soit en les mélangeant avec d'autres gaz, soit par diminution de pression. S'appuyant sur la formule ordinaire pour déterminer la hauteur de l'atmosphère à une pression donnée, on a :

$$h = 18382 (\log 760 - \log 0,000035) \text{ mètres} = 153,25 \text{ kilomètre,}$$

chiffre qui correspond assez bien à la réalité.

J'ai réussi à rendre visible les lignes du crypton dans le spectre de l'air, mais la question se pose : pourquoi le spectre d'un gaz, lourd comme le crypton, se montre-t-il dans les régions supérieures de l'atmosphère, tandis que les spectres des autres gaz restent invisibles ? S'il y avait une séparation des gaz plus légers aux confins de l'atmosphère, on devrait s'attendre à voir plutôt les spectres du néon et de l'hélium. Je ne regarde pas le problème comme insoluble, mais je n'ai pas encore pu le résoudre.

Nous continuons l'étude de ces problèmes et d'autres semblables, mais le temps me manque pour vous en parler. Il ne me reste, Messieurs, qu'à vous remercier de l'honneur que vous m'avez fait en me donnant l'occasion de vous exposer le résultat de mes recherches, et à vous exprimer ma reconnaissance pour l'attention que vous avez bien voulu me prêter.

RAPPORT

DE LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de :

MM. LE BEL, MEUNIER ET MOUREU

MESSIEURS,

J'ai l'honneur de vous présenter les comptes de notre trésorier M. Petit. La Commission est heureuse de constater que la situation financière de la Société continue à s'améliorer. L'excédent de recettes pour 1901 se monte en effet à 7,758 fr. 54. Une partie de cet excédent a été utilisé pour l'achat de 10 obligations Est-fusion et de 23 francs de rente 3 0/0, l'ensemble s'élevant à la somme de 5,210 fr. 45; il reste donc en caisse 2,547 fr. 99.

Le budget de 1900 se soldait par un excédent de 8,289 fr. 25; cet excédent avait été réservé pour solder la Table décennale qui paraîtra vraisemblablement dans le courant de l'année 1902; la somme disponible actuellement se trouve être ainsi de 10,837 fr. 24. Comme elle est supérieure aux prévisions nécessitées pour la dépense de la Table décennale en cours d'impression, la Commission vous propose de placer comme réserve 3,000 francs, qui serviront à solder les annuités de la future Table décennale pour 1900, 1901 et 1902.

Nous vous demandons de bien vouloir approuver les comptes de notre Trésorier, et de lui voter des félicitations pour le zèle et le dévouement avec lequel il accomplit sa tâche depuis de si longues années.

Le Rapporteur :

CH. MOUREU.

COMPTES DE L'EXERCICE 1901

Recettes ordinaires.

	fr.	c.
Cotisations perçues en 1900.....	22 046	80
Arrérages de rentes sur l'État.....	1 680	»
Intérêts des obligations de chemins de fer.....	8 320	80
Abonnements pris directement à la Société.....	66	»
Annonces.....	1 236	»
Vente de tables par la Société.....	580	45

Compte Masson :

221 abonnements Paris à 30/27.....	5 967	»
47 — Départements à 32/29.....	1 363	»
108 — Etrangers à 33/30.....	3 240	»
Vente de 7 années 1899-1900 à 27 fr.....	189	»
— 2 tables 1 ^{re} série à 15 fr.....	30	»
— 2 — 1 ^{re} — 12 fr.....	24	»
— 3 — 2 ^e — 20 fr.....	60	»
— 4 — 2 ^e — 24 fr.....	96	»
— 2 — 3 ^e — 20 fr.....	40	»
— 6 — 3 ^e — 24 fr.....	144	»
Diminution sur l'impression des annonces.....	63	»

Recettes extraordinaires.

Remboursement de 2 obligat. Est.....	982	25
— 5 — Est-fusion (anc. P.-L.-M.).	2 465	35
Don de M. Pillet.....	500	»
— M. Charabot.....	500	»
— M. Herran.....	500	»
Souscription perpétuelle Morand.....	400	»
2 actions Hôtel des Sociétés savantes (Don de M. Scheurer-Kestner).....	mémoire	

TOTAL des recettes.....	50 493	65
Excédent des recettes en 1900.....	8 289	25
TOTAL.....	58 782	90

Dépenses ordinaires.

	fr.	c.
Honoraires du secrétaire général.....	4 500	»
Appointements de l'agent.....	1 000	»
— du bibliothécaire.....	300	»
Loyer de la salle des séances.....	600	»
Location supplémentaire des salles en 1901.....	270	»
Gratification à l'agent.....	100	»
— au concierge.....	50	»
Etrennes au facteur.....	40	»

Remboursements d'affranchissements et frais divers :

A M. Béhal.....	220	»
A M. Sandoz :		
Convocations et dépenses diverses.....	256	65
Frais de recouvrement.....	222	08
A M. Petit : Frais divers.....	89	60
Jetons aux collaborateurs.....	415	»
Abonnement au <i>Journal de Pharmacie</i>	15	»
— pour les rédacteurs du <i>Journal</i>	189	95
— au <i>Bulletin de la Société chimique de Berlin</i>	67	»
Rédaction du <i>Bulletin</i>	5 749	50
Payé à M. Freundler (Table annuelle et Table décennale, 4 ^e série).....	1 905	»
— M. Schneider (Table décennale, 3 ^e série).....	750	»

Factures :

Hermann.....	186	30
Millot et Antoine.....	325	35
Vialfont (Tubes pour diplômes).....	22	50
Port des Comptes rendus.....	6	»
<i>Liebig Annalen</i>	26	75
—.....	26	75
Buttner (Diplômes).....	264	90
Dusaux (500 jetons en aluminium).....	45	»

A reporter..... 17 613 33

	Report.....	17 613 33	fr. c.
Compte Masson :			

Publication en 1901, 161 feuilles ainsi réparties :

Mémoires.....	67	feuilles
Travaux étrangers.....	74	—
Liste des membres.....	2	—
Titres et tables de 1900.....	16	—
Eloge Scheurer.....	2	—

Total 161 feuilles

Composition, tirage, corrections, papier et façonnage à forfait des 150 premières feuilles à 113 fr.....	16 950	»
11 feuilles en plus à 90 fr.....	990	»
Suppressions (n ^{os} 1, 6, 8, 13, 16, 17).....	28	10
Composition, papier et tirage de 4 pages supplémentaires d'annonces dans les 21 numéros.....	525	»
Distribution et affranchissement du <i>Bulletin</i> et convocations aux membres	2 032	93
2 années du <i>Bulletin</i> (1891-1892) envoyées à M. le professeur Riza, à l'Ecole de médecine de Constantinople.....	16	»
Port.....	6	25

Dépenses extraordinaires.

Prix de chimie organique à M. Bougault.....	500	»
Prix Pillet à M. Charabot.....	500	»
Achat de 2 obligat. Est en échange de 2 remboursées.	928	40
— 5 — Est-fusion ancienne en échange de 5 remboursées.....	4 665	85
— 5 — Est-fusion.....		
— 5 —	2 287	70
Achat de 23 francs de rente 3 0/0.....	776	10

Total des dépenses..... 47 819 66

Total à reporter sur l'exercice 1902..... 10 963 24

SOMME ÉGALE 58 782 90

Jetons de présence.

Jetons en caisse au 1 ^{er} janvier 1901	516
Jetons reçus en paiement dans l'année.....	732
Jetons en aluminium nouveaux	500
TOTAL.....	1748

Jetons distribués en 1901	905
Jetons en caisse au 31 décembre 1901	843
TOTAL.....	1748

Compte des tables chez l'éditeur.

	1 ^{re} série.	2 ^e série.	3 ^e série.
Il restait au 1 ^{er} janvier 1901	316	816	874
Gratis par bons (service de la Société).	3	6	13
Il en a été vendu.	4	7	8
RESTE.....	309	803	853

Volumes restant en dépôt chez M. Masson.

	Année 1899.	Année 1900
Il restait au 1 ^{er} janvier 1901	146	147
Gratis (service de la Société).....	8	11
Il en a été vendu.	2	5
RESTE.....	136	131

Portefeuille de la Société.

La Société possède :

364 obligations du Chemin de fer de P.-L.-M.

82 — — d'Orléans.

141 — — de l'Est.

1,703 francs de rente sur l'État.

Plus 303 millimes de rente,

et en nue propriété :

1,200 francs de rente 3 0/0 (Legs Rigout).

La Société possède en outre :

2 actions Hôtel des Sociétés savantes.

L'INDUSTRIE DES MATIÈRES ODORANTES

PAR
M. Justin DUPONT

(Conférence faite devant la Société chimique de Paris le 21 juin 1902.)

MESSIEURS,

La propriété spécifique d'exhaler des odeurs agréables appartient à une grande quantité de corps plus ou moins abondamment diffusés dans la nature. L'idée d'utiliser ces corps odorants, ces *parfums*, est aussi ancienne que le monde. Aussi l'histoire des parfums est-elle intimement liée à l'histoire de la civilisation. Il serait très intéressant de suivre le développement de la parfumerie à travers les époques. Le temps très limité dont je dispose me l'interdit.

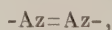
Je ne puis non plus vous exposer les diverses théories qui ont été émises sur la nature intime de l'*odeur*. Mais je dois m'arrêter un instant aux idées qui, beaucoup plus près de nous, se sont fait jour touchant les relations susceptibles d'exister entre le pouvoir odorant des composés définis que nous connaissons et leur structure moléculaire. Ces idées ont été naturellement énoncées sitôt qu'on a eu des données précises sur les formules de constitution des corps odorants.

I

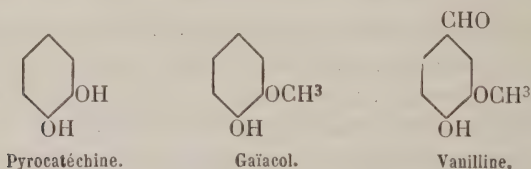
D'abord, on a cherché à démêler des relations entre l'odeur et la caractéristique la plus simple : le poids moléculaire. On a même dressé une table, analogue à celle que Mendeléef a établie pour les éléments, d'après laquelle une certaine périodicité se manifesterait dans la série des corps odorants. On a également cherché à

définir les variations de l'intensité du parfum dans les séries homologues. On n'a découvert aucune loi de nature à guider le chimiste occupé à la recherche de nouvelles substances odorantes.

Il y a deux ans, M. Klimont, de Vienne, a cherché à édifier une théorie analogue à la conception si intéressante de M. Witt dans le domaine des matières colorantes. M. Witt a donné le nom de *chromophores* à des groupements d'atomes,

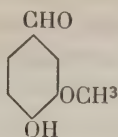


dont l'introduction dans la molécule d'un corps non colorant confère à celui-ci des propriétés tinctoriales. Par analogie, M. Klimont appelle *aromatophores* ou *groupes odoriférants* un certain nombre de groupements fonctionnels conférant aux corps qui les renferment la faculté odorante. Cette conception est très séduisante ; malheureusement elle présente bien des points faibles. D'abord les groupes aromatophores sont en trop grand nombre. On y trouve en effet les groupements alcool, éther carboxylique, aldéhyde, cétone, phénol et éther de phénol, lactone, nitré, sulfocyané, d'autres encore, en un mot presque tous ceux que nous connaissons actuellement. Le vrai est qu'à l'heure actuelle, aucune règle ne peut être posée qui ne soit aussitôt démentie par plusieurs exemples. Cependant, on ne peut méconnaître l'influence de certains groupements. Pour prendre un exemple classique, la pyrocatéchine n'a qu'une odeur faible, le gaïacol est très odorant, la vanilline l'est plus encore :

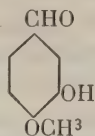


La présence, parfois considérée comme nécessaire, de liaisons éthyléniques n'est pas démontrée ; le menthol, très fortement odorant, est un corps absolument saturé. Enfin certaines odeurs bien définies appartiennent à des corps à fonctions chimiques bien différentes. Ainsi la note *amande amère* est donnée à la fois par l'aldéhyde benzoïque et par le nitrobenzène. De même, dans un autre ordre de sensations, la note sucrée est donnée par le saccharose, la sulfimide benzoïque (saccharine) et l'acétate de plomb (sucre de Saturne).

Un autre facteur intervient encore : l'isomérisie de position. La vanilline est très odorante, l'isovanilline l'est très peu :

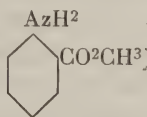


Vanilline.

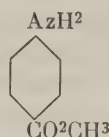


Isovanilline.

L'ortho-amido-benzoate d'éthyle est extrêmement odorant, l'isomère para l'est à peine :



Anthranilate de méthyle.



p.-Amidobenzoate de méthyle.

Un point sur lequel je désire appeler spécialement votre attention, c'est l'importance particulière que prennent aujourd'hui les composés comprenant au nombre de leurs éléments constitutifs l'azote. Certes, depuis longtemps on connaît des composés azotés odorants : corps nitrés, cyanures, amines. Ce sont là des produits artificiels. Ce qui est intéressant, c'est le fait de l'élaboration de corps odorants azotés par les organismes végétaux et animaux.

D'anciens expérimentateurs ont constaté la présence d'amines de la série grasse dans certaines essences. Hofmann a trouvé du cyanure de benzyle dans la fleur de capucine. Le regretté Aimé Girard a constaté que dans une plante, l'*Amorphophallus*, la végétation fournit de l'azote à l'inflorescence, azote qui est exhalé par la fleur sous la forme d'un mélange d'amines grasses. En entourant convenablement d'un papier imprégné d'acide chlorhydrique faible trois fleurs d'*Amorphophallus*, Aimé Girard a réussi à extraire un mélange d'amines dont je puis, grâce à l'obligeance de M. Lindet, mettre le chloroplatinate sous vos yeux.

D'une signification plus importante encore sont les observations de M. Armand Gautier sur les odeurs émises par les *ptomaïnes*. Les ptomaïnes sont les alcaloïdes qui prennent naissance lors de la putréfaction des tissus animaux. M. Armand Gautier les a découvertes voici bientôt trente ans. Quand elles sont fraîchement préparées, ce sont des liquides huileux, incolores, très alcalins, se résinifiant à l'air avec une extrême rapidité. Toutes possèdent des

odeurs faibles, mais très précises et très tenaces, d'aubépine, de seringia, de fleur d'oranger, de rose, de musc.

Cette propriété curieuse n'est pas particulière aux alcaloïdes provenant de la putréfaction des matières inertes. M Armand Gautier l'a également signalée chez les *leucomaines*, bases qui prennent naissance dans la vie normale de l'organisme vivant. Ainsi il a retrouvé l'odeur de seringia ou d'aubépine dans une leucomaine extraite de l'urine normale.

Parmi les produits de la vie physiologique chez l'homme et les animaux se trouvent d'ailleurs, normalement, des produits d'un grand intérêt au point de vue odeur : l'*indol*, trouvé depuis peu dans le parfum du jasmin ; la *scatol* ou méthylindol, qui existe dans les excréments (d'où son nom) et qu'on a trouvé dans la civette. Il me semble qu'on pourrait voir dans les faits observés par M. Armand Gautier l'explication de l'élaboration par certains animaux de ces parfums si précieux : l'ambre, le musc, la civette.

M. Armand Gautier a eu l'idée de rechercher si la plante vivante n'exhalerait pas des bases azotées analogues à ses ptomaines. Ses expériences n'ont pu être achevées, d'autres soins l'en ayant distrait. Il a bien voulu m'autoriser à vous communiquer ses résultats inédits, qui sont affirmatifs en ce qui touche le seringia, le muguet et quelques autres plantes. Un courant d'air passant sur les fleurs leur enlève des matières volatiles azotées, basiques, susceptibles d'être retenues par un acide, tel que l'acide oxalique.

Un autre corps azoté extrêmement odorant a encore été découvert récemment : c'est l'anthranilate de méthyle qui donne à la fleur d'oranger son parfum caractéristique. Il entre également dans le parfum du jasmin. On ne saurait donc méconnaître cette importance, jusqu'ici insoupçonnée, des corps azotés.

II

Trois industries bien distinctes, dans leur but comme dans leurs moyens de travail, s'occupent des matières odorantes. La première a pour objet le traitement des produits naturels et l'extraction de leurs principes sous une forme extrêmement concentrée. La seconde fabrique des produits chimiques doués d'odeurs utilisables ; elle applique aussi ses procédés et son outillage à l'extraction de certains composés définis existant dans les produits naturels. La troisième enfin, la Parfumerie proprement dite, met en œuvre les matières premières que lui fournissent les deux autres. A côté d'elle, il convient de ranger la fabrication des

liqueurs et la confiserie qui utilisent quelques composés odorants.

Les produits odorants simples, qu'ils soient naturels ou artificiels, ne réunissent jamais toutes les qualités qui constituent ce qu'on nomme un parfum : finesse, suavité, intensité, fixité. Toutes ces qualités réunies ne s'obtiennent que par la combinaison judicieuse des parfums simples. Trouver ces combinaisons est le rôle du parfumeur.

L'industrie de la parfumerie proprement dite se trouve centralisée à Paris. La parfumerie parisienne règne en souveraine incontestée sur le marché du monde. C'est que l'art du parfumeur est formé de la réunion des qualités qui ne furent jamais déniées aux Français : la fantaisie alliée au goût qui la tempère. On ne saurait mieux comparer le parfumeur qu'à un peintre ou à un musicien. Il dispose d'une gamme d'odeurs qu'il combine de façon à en tirer des effets harmonieux. Chacune des catégories de matières qu'il emploie, essences, infusions, extraits de pommades, baumes exotiques, parfums animaux, parfums chimiques, possède des propriétés spéciales qu'il sait mettre à profit. Il les amalgame, tant en se laissant guider par l'expérience acquise qu'en s'abandonnant à l'impulsion de son génie novateur.

Lorsque son goût est satisfait, le parfumeur ne considère point sa tâche comme achevée. De même que le peintre présente son tableau dans un cadre choisi avec un soin jaloux et destiné à faire valoir l'œuvre, le parfumeur cherche pour sa création nouvelle un cadre digne d'elle. Le flacon, l'étiquette, l'enveloppe, tout cela est étudié avec amour. Des artistes réputés sont appelés à dessiner l'étiquette, à enrichir le coffret de précieuses compositions. Alors l'œuvre est parfaite, le nouveau-né va dans les contrées les plus éloignées de l'Ancien et du Nouveau Monde porter un peu de la grâce de Paris. Les visiteurs de la dernière Exposition garderont longtemps le souvenir des merveilles artistiques qu'avaient entassées dans ce palais éphémère les exposants de la Classe 90. Des sommes considérables furent sacrifiées généreusement par la parfumerie parisienne pour donner à l'exposition de ses produits un cadre digne d'eux.

L'industrie de la parfumerie fine s'attache donc à préparer des produits d'un prix très élevé que nos concurrents étrangers n'ont même jamais songé à imiter — si ce n'est sur les étiquettes. A côté s'en est développé une autre dont l'objectif est de préparer des produits d'une consommation plus courante à cause de leur prix plus modique. Cette nouvelle industrie a pris de l'extension surtout depuis la venue au jour des parfums artifi-

ciels créés par la chimie. Je dirai bientôt à quelles causes il faut attribuer l'importance considérable qu'elle a pris. Il s'agit en effet ici d'une production qui se chiffre par milliers de tonnes.

Malheureusement, dans ce domaine, la concurrence des nations étrangères n'a pas été sans s'exercer à notre détriment. En Allemagne, en Russie, en Amérique, des maisons importantes se sont installées, qui se livrent avec succès à la fabrication des produits de consommation courante. Protégées par des droits de douane énormes, tels qu'en Amérique ils atteignent le double de la valeur marchande de l'article, ces usines n'ont pas été sans faire éprouver des pertes sensibles à la fabrication française. Seule, l'industrie française des matières premières naturelles n'a pas eu à souffrir, car c'est toujours à elle que les fabricants sont obligés de s'adresser.

Un autre préjudice est porté à notre industrie auquel, espérons-le, un remède sera apporté bientôt. C'est celui qui résulte de l'imitation à l'étranger des marques de fabrique, des noms de fabricants, des étiquettes. C'est là une question d'honnêteté pure et simple. Nul doute que les gouvernements ne tiennent à cœur de la résoudre.

En ce qui touche la consommation des produits de parfumerie à l'intérieur de notre pays, elle subirait certainement un accroissement notable le jour où l'alcool qui sert de véhicule aux parfums serait déchargé de la taxe de consommation qui le grève. L'alcool de l'eau de Cologne acquitte les mêmes droits que celui de l'absinthe. Voilà une étrange anomalie, tout au moins au point de vue sentimental, l'une étant un produit éminemment hygiénique, l'autre, tout le contraire. Dans le cas de l'eau de Cologne, comme il arrive souvent en matière d'impôts indirects, le montant de la taxe dépasse de beaucoup la valeur intrinsèque du produit. En fait, l'alcool parfumé avec des essences est parfaitement dénaturé, ni plus ni moins que l'alcool dénaturé par les procédés de la Régie. En le dégrèvant, on permettrait au fabricant de ramener à de plus justes proportions le prix d'un objet non point de luxe, comme on le dit à tort, mais de première utilité, d'où un accroissement certain dans la fabrication et dans la consommation de l'alcool. Bien que les tentatives faites jusqu'ici en vue de ce résultat aient été peu heureuses, il ne faut pas désespérer de le voir atteint dans un avenir prochain.

Quoi qu'il en soit, nous avons lieu de nous féliciter de l'état d'une industrie dont M. Lucien Piver, rapporteur du Jury de la Classe 90, évalue le chiffre total d'affaires à 80 millions, qui donne

du travail à 4,000 personnes, et dont la prospérité se déverse sur plusieurs industries tributaires.

III

L'industrie des parfums naturels est séculaire en France. Elle se trouve localisée dans le département des Alpes-Maritimes et, pour certains produits spéciaux, dans quelques départements limitrophes. Son centre est Grasse où se trouvent réunies les usines de fabrication qu'alimentent les cultures florales des environs. Grasse et sa campagne se trouvent placées, sous le rapport du climat, dans une situation exceptionnelle. Ses habitants qui ont su y créer cette industrie et qui, quoi qu'on en ait dit l'ont toujours tenue au courant de la marche des idées et des perfectionnements des méthodes de travail et de l'outillage, ne se laisseront pas de sitôt dépouiller de la suprématie acquise. Une industrie qui prépare des produits tels que ceux que je vais vous montrer n'est ni routinière ni en décadence. Ceux qui le disent agissent d'après des mobiles qu'il ne serait peut-être pas malaisé de définir. Je suis heureux, à cette occasion, de pouvoir citer l'opinion d'une personne des plus autorisées, M. Lucien Piver :

« Le développement considérable, les progrès remarquables de cette méthode (la méthode des dissolvants volatils) dans le midi de la France, sont une preuve manifeste du soin avec lequel les parfumeurs des Alpes-Maritimes cherchent constamment à améliorer leurs produits ; ils donnent un démenti formel à ceux qui ont osé prétendre que l'industrie grasseoise était restée stationnaire depuis de longues années. Cette affirmation, dictée par un parti-pris sous lequel se cachent peut-être d'autres considérations, ne mérite pas d'être relevée plus longuement. » (*Rapport du Jury international de l'Exposition de 1900*, Classe 90, p. 81.)

Grasse approvisionne la parfumerie de produits qu'elle extrait de fleurs croissant sur son sol : la rose, la fleur d'oranger, la violette, le jasmin, la cassie, le mimosa, la tubéreuse. Il m'est impossible d'entrer dans le détail des procédés employés pour cette extraction. Ils sont au nombre de trois :

Le premier, le plus ancien, est la distillation avec la vapeur d'eau. Elle se pratique aujourd'hui avec des appareils très perfectionnés, chauffés à la vapeur. Elle fournit des *essences*, qui sont généralement des liquides huileux, presque insolubles dans l'eau, qui ne rappellent pas toujours exactement le parfum de la fleur, mais qui néanmoins jouissent de propriétés spéciales, de tenue

notamment, qui les font entrer dans toutes les préparations de parfumerie.

L'étude chimique des essences a été entreprise de tous côtés. On a d'abord dégrossi le travail, en étudiant les composés définis les plus caractéristiques, les plus faciles à isoler. C'est ainsi qu'ont été isolés et décrits le géraniol, le linalol, le rhodinol, le citronellol, le menthol, le citral, le citronellal, la carvone, la pulégone, le cinéol, le thynol, l'eugénol, l'anéthol, etc. Depuis peu de temps, on commence à serrer de plus près le problème. C'est ainsi que parmi les constituants de l'essence de rose, au géraniol et au rhodinol sont venus s'ajouter deux composés nouveaux qui jouent un rôle important au point de vue de l'arome : l'aldéhyde nonylique et l'alcool phényléthylque ; c'est ainsi également qu'on a trouvé l'antranilate de méthyle dans l'essence de fleur d'oranger. Ces études ont permis d'élaborer des méthodes d'examen chimique destinées, concurremment avec l'examen organoleptique, à apprécier la valeur des produits et à y déceler les fraudes.

Le deuxième procédé d'extraction du parfum des fleurs est celui des *dissolvants fixes*. Il est pratiqué aussi depuis très longtemps et consiste à mettre en contact les fleurs avec des corps gras, solides ou liquides, qui s'emparent du parfum. On obtient ainsi des *pommades* ou des *huiles parfumées* qu'on épuise ensuite soigneusement avec de l'alcool, lequel se charge du parfum et peut être ainsi utilisé par le parfumeur.

En général on emploie comme corps gras solide la graisse de porc ; on la fond et on y incorpore les fleurs. On laisse pendant quelque temps en contact, puis on sépare la graisse parfumée de la fleur épuisée par action du filtre et de la presse. On effectue plusieurs macérations successives avec des fleurs fraîches. C'est le procédé de la *macération à chaud*.

Pour le jasmin et la tubéreuse, on abandonne les fleurs au contact de la graisse à la température ordinaire, dans des châssis en bois ayant un fond de verre sur lequel on étale la graisse ou l'huile emprisonnée dans une toile grossière. C'est le procédé de l'*enfleurage à froid*.

Le troisième procédé est celui des *dissolvants volatils*. Il est plus moderne que les précédents. C'est à un chimiste, Robiquet, qu'il faut en attribuer la paternité. Robiquet constata que les fleurs abandonnaient leur parfum à l'éther. Ses expériences, non plus que celles de Millon qui le suivit, n'eurent pas de conséquence industrielle. Il en fut de même des tentatives de A. Piver en 1855, de Ville en 1864, de Hirtzel en 1864. Toutefois à ce dernier revient

l'honneur d'avoir le premier proposé le dissolvant utilisé aujourd'hui, l'éther de pétrole.

En 1873, apparaissent les premiers produits industriels, les *parfums concrets* obtenus par un fabricant de Grasse, Louis Roure. Ces produits, exposés à Vienne en 1873 se trouvaient tout spécialement signalés par le Rapporteur du Jury.

En 1879, un pas important en avant est fait. M. Naudin imagine et fait breveter le premier appareil d'extraction clos et l'emploi du vide pour l'évaporation du solvant. Dès lors le problème industriel était résolu, au moins dans ses grandes lignes. Néanmoins les procédés nouveaux eurent à traverser une longue période de déboires. Les produits qu'ils fournissaient étaient inutilisables pour le parfumeur. Après de nombreuses recherches, les industriels grasseois sont parvenus, depuis peu de temps, à résoudre complètement le problème de capter fidèlement, avec toutes ses caractéristiques, l'arome si subtil des fleurs. Les *parfums solides*, ainsi extraits par digestion des fleurs avec l'éther de pétrole et évaporation de celui-ci dans le vide, se présentent sous la forme de masses cireuses, souvent colorées. En effet, le dissolvant se charge non seulement de la matière odorante, mais encore de corps gras végétaux analogues à la cire d'abeilles et de matières colorantes. Pour extraire le parfum de ces masses, on a recours, comme dans le cas des pommades, à un battage avec l'alcool, suivi d'un refroidissement intense de celui-ci, refroidissement qui précipite une petite quantité de cire dissoute.

Des industriels qui ont réussi particulièrement dans cette branche d'industrie ont eu l'idée de mettre sous une forme plus employable les corps odorants ainsi extraits. Leurs *essences liquides*, dont je vous présente une collection, renferment la même quantité de parfum qu'un poids égal de parfum solide. Allant plus loin, ils ont préparé, par des méthodes qui ne sont point divulguées, la matière odorante même des fleurs, sans aucun véhicule. Voici une collection de ces *essences absolues*. Quelques-unes ont une valeur intrinsèque considérable. L'essence absolue de violette ne coûte pas moins de 15,000 fr. le kilogramme.

Au point de vue de l'arome, il y a des différences notables entre les produits préparés par les trois procédés dont je viens de parler. Le fond de l'odeur restant le même, il existe cependant des nuances que le parfumeur sait très bien utiliser suivant ses besoins.

Les procédés nouveaux d'extraction ne s'appliquent pas seulement aux fleurs. Voici quelques produits nouveaux : résinoïdes

d'iris, de géranium ; essences absolues de styrax, de baume du Pérou, etc.

On traite annuellement en moyenne à Grasse :

		Prix moyen.
Roses	2,000,000 ^{kg}	0,65
Fleur d'oranger.....	2,500,000	0,70
Jasmin.....	200,000	2,50
Violette.....	150,000	4,00
Tubéreuse	150,000	3,00
Cassie.....	150,000	4,00

Ces chiffres sont extraits du Rapport, déjà cité, de M. Piver.

La plus grande partie de ces fleurs sont traitées par enfleurage à chaud ou à froid. Une partie de la rose et de la fleur d'oranger sont distillées. Cette distillation fournit des *eaux distillées*, 4,000,000 de litres, et de l'essence. Voici un échantillon de néroli ou essence de fleur d'oranger et trois essences de roses : de Grasse, d'Orient, qui est le principal lieu de production, enfin de Russie. Je crois que cette dernière essence n'est pas encore venue en France. L'échantillon que je vous présente m'a été aimablement remis par M. Ferrand, directeur de la parfumerie Brocard, de Moscou. Cette essence est distillée dans les apanages de l'Empereur de Russie.

Le chiffre d'affaires de Grasse peut être évalué à 20 millions, dont 10 pour l'exportation.

A côté de ces produits fournis par le sol français, le parfumeur emploie encore une multitude de matières d'importation étrangère, qui proviennent en général de l'Extrême-Orient. Je citerai les essences de linaloe du Mexique, de bois de rose femelle de la Guyane, celles d'ylang des Philippines et de cananga de Java, les diverses essences d'*Andropogon* des Indes anglaises, les diverses essences de cannelle de Chine et de Ceylan, de clous de girofle, de patchouli. Pour la plupart de ces produits, nous sommes tributaires des colonies anglaises. De très heureux efforts sont tentés en ce moment pour faire rentrer chez nous les sommes importantes qui en sortent ainsi annuellement. Nous avons des colonies très fertiles, qui devraient produire pour nos besoins et au delà. Au premier rang de ces tentatives, il convient de placer une création du Ministère des Colonies, le Jardin colonial, à la tête duquel se trouve M. Dybowski, et qui étudie spécialement ces questions. Parmi les produits d'importation il faut encore citer les essences d'anis et de badiane, celles de bergamote, d'orange et de

citron qui nous viennent d'Italie. Enfin les parfums d'origine animale, le musc et la civette.

En terminant ce chapitre, je dois signaler l'importance des résultats qu'il est permis d'attendre des travaux de M. Charabot, travaux que la Société chimique a récompensés récemment par l'attribution de l'un de ses prix. Ces recherches de physiologie végétale peuvent en effet amener à la découverte de méthodes de sélection et de perfectionnement des végétaux à parfums.

IV

L'industrie des parfums artificiels est la sœur cadette de celle des matières colorantes dérivées du goudron de houille. A elles deux, elles constituent la plus riche part du patrimoine dont l'humanité est redevable à la Chimie moderne. Certes, si on les compare au point de vue des capitaux engagés, de la main-d'œuvre, de la production, on s'aperçoit que l'une a une importance peut-être cinquante fois supérieure à l'autre. Cela n'est pas surprenant, étant donné qu'elles s'adressent à des besoins d'ordre bien différents. Mais aux yeux du chimiste, à cause des travaux ingénieux qu'elles ont suscités, à cause de l'importance des résultats acquis, elles présentent un égal intérêt.

Le progrès de l'industrie des parfums artificiels a suivi, pas à pas, celui de la chimie organique. Il y a 25 ans, on connaissait l'essence de mirbane, l'aldéhyde benzoïque artificielle de Grimaux et Lauth, les salicylates de méthyle et d'éthyle de Cahours, quelques éthers de fruits, et c'est tout. A ce moment, commença la formidable poussée de découvertes résultant de l'exploitation du filon mis au jour par le génie des Laurent, des Gerhardt, des Wurtz et des Berthelot. Par suite de circonstances qui ont été bien des fois mises en lumière, ce sont les laboratoires d'Allemagne qui firent la plus ample récolte et c'est à un élève d'Hofmann, Ferdinand Tiemann, qu'était réservée la gloire d'ouvrir une voie nouvelle par la reproduction synthétique du parfum de la vanille.

D'une manière générale, la substitution du produit de l'industrie humaine au produit fourni par la nature peut s'effectuer de deux façons. Dans un cas, le produit naturel est remplacé par un corps absolument identique physiquement et chimiquement. Comme exemples nous trouvons l'alizarine, l'indigotine, l'aldéhyde benzoïque, le salicylate de méthyle, la vanilline, la coumarine synthétiques.

Dans l'autre cas, on emploie à la place du produit naturel un corps souvent très différent comme constitution chimique, mais possédant des propriétés spécifiques analogues. Ainsi la safranine a remplacé la carthamine des fleurs de carthame, les azoïques la cochenille et l'orseille, le musc Baur le musc naturel.

Enfin, dans le domaine des parfums, un cas plus intéressant encore peut se présenter. C'est lorsque le produit chimique apporte une note nouvelle que le parfumeur ne possédait pas encore : il en est ainsi pour l'héliotropine, le terpinéol, l'aldéhyde phénylacétique.

A l'origine, on fut amené à se demander si la découverte des parfums chimiques n'était pas de nature à paralyser le développement de l'industrie des parfums naturels. Se reportant à la victoire récente de l'alizarine artificielle sur la garance, on put penser qu'une guerre acharnée allait s'ouvrir, qui n'aurait pour issue que la disparition de l'une des deux industries rivales. On ne tarda pas à s'apercevoir que ces craintes étaient chimériques.

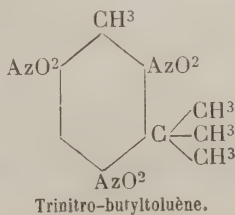
Au contraire, la prospérité de l'industrie des matières premières naturelles n'a cessé de s'accroître depuis l'introduction des parfums artificiels. La seule conséquence, heureuse s'il en fût, a été un accroissement formidable de la production de la parfumerie. Grâce aux produits chimiques, le parfumeur et le savonnier ont pu établir des articles à des prix très abaissés qui ont trouvé immédiatement une clientèle neuve. Un des traits saillants de l'histoire sociale de notre époque est l'accession des classes modestes vers un bien-être, un luxe, pourrait-on dire, réservé jusque-là aux seules classes privilégiées. Cette tendance se trouve particulièrement marquée en ce qui touche l'emploi des produits de parfumerie. Aujourd'hui, le plus modeste artisan use de savon parfumé, qu'il peut se procurer à des prix infimes. L'emploi de l'eau de Cologne, des vinaigres aromatiques, des eaux de toilette, des extraits pour mouchoir s'est généralisé. Cet accroissement de production s'est effectué grâce à l'emploi de produits artificiels qui, pour un prix modique, mettent à la disposition du parfumeur une puissance odorante considérable ; mais en même temps, et d'une façon tout à fait parallèle, la consommation des produits naturels augmentait, et cela se conçoit sans peine. Le produit chimique défini ne peut, en aucun cas, suffire pour composer un bouquet harmonieux. L'adjonction de produits naturels, en quelque faible quantité que ce soit, est nécessaire. A l'appui de mon dire, j'ai à citer des exemples classiques : depuis la découverte de la vanilline, la vanille a toujours été cultivée, l'importation n'a pas diminué, et les prix se sont maintenus. La vanilline artificielle a trouvé un

débouché énorme en confiserie pour parfumer les produits de vente courante tandis que la fabrication des articles raffinés a continué à employer la gousse de vanille. Plus près de nous, on eût pu croire que la découverte de l'ionone allait ruiner la culture de l'iris et de la violette. On a été obligé, au contraire, de développer considérablement la culture de la fleur, et les fabricants du produit naturel ont peine à suffire à la demande. C'est que l'emploi de l'ionone permettant au parfumeur de reproduire avec plus de facilité l'arome de la fleur, on a créé une multitude d'articles qui ont joui et jouissent encore d'une vogue méritée. Or, l'ionone ne saurait être employée seule à la confection de ces articles, elle y est accompagnée de teinture d'iris, de violette et de divers autres produits naturels dont la consommation s'est accrue par contre-coup. Je pourrais citer encore le cas du musc dont l'emploi ni le prix n'ont pas diminué depuis l'apparition du musc Baur.

Dans la revue rapide que nous allons faire des parfums artificiels, je n'adopterai pas l'ordre logique des fonctions chimiques. Je préfère ici prendre les divers produits suivant l'ordre de leur importance industrielle.

En tête, je citerai deux produits importants, les seuls qui soient encore couverts par des brevets. Leur fabrication est donc monopolisée entre les mains des propriétaires ou des concessionnaires de ces brevets. Ces corps ont d'ailleurs une puissance odorante si considérable que la quantité qu'on en fabrique est relativement peu élevée. Je veux parler du musc artificiel et de l'ionone dont je puis, grâce à l'obligeance de M. E. de Laire, vous présenter de superbes échantillons.

Musc artificiel. — Depuis fort longtemps, on avait remarqué que la nitration de certaines matières fournissait des produits doués d'une vague odeur musquée. Aucune des substances ainsi décrite ne reçut d'emploi en parfumerie. En 1888, A. Baur prit un brevet pour un substitut de musc obtenu en nitrant le butyltoluène, carbure résultant de la soudure des dérivés halogénés du butane sur le toluène à l'aide du chlorure d'aluminium. Ce premier musc artificiel de Baur possède la formule



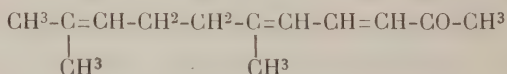
L'année suivante était breveté le dérivé correspondant du xylène. Son odeur est plus douce, moins violente que celle de l'homologue inférieur.

D'importants travaux ont élargi le cadre primitif de la découverte de A. Baur. On a cherché d'abord quelles conditions devaient remplir ces composés pour avoir l'odeur musquée. On a trouvé comme caractéristique principale la présence en position méta du groupe butyle ou d'un homologue supérieur. Le sommet 1 peut être occupé par un radical C^nH^{2n+1} quelconque. Dans le cas du toluène, des groupes Cl, Br, OCH^3 , etc., peuvent être substitués sans que l'odeur change.

Pendant longtemps, on a cru que seuls les carbures trinitrés possédaient l'odeur musquée. En réalité, il n'en est rien. On a pu remplacer l'un des groupes nitrés, soit par le chlore, soit par le cyanogène. Le fait le plus important dans cet ordre d'idées a été la découverte par Mallmann du *musc cétonique*, dérivé dinitré de la cétone obtenue en faisant agir le chlorure d'acétyle sur le butylxylène. On a préparé une série de ces muscs cétoniques, ainsi que des muscs aldéhydiques.

Le produit commercial est généralement le trinitrobutylxylène, mélangé de 9 fois son poids d'acétanilide.

Ionone. — L'histoire chimique de l'ionone rentre dans le chapitre inauguré voici dix ans et qui renferme une multitude de faits relatifs à l'histoire du linalol, du géraniol et du citral. Découverte en avril 1893 par Tiemann, elle dérive du citral, aldéhyde $C^{10}H^{16}O$ contenue dans les essences de citron et de lemon grass. Le citral agité avec de l'acétone en présence d'un agent alcalin faible, tel que l'eau de baryte, fournit par la réaction de Claisen une cétone possédant trois doubles liaisons :



Cette cétone ne possède pas d'odeur caractéristique. Chauffée avec un acide faible, tel que l'acide sulfurique, elle subit une isomérisation particulière à la série gérannique : la chaîne se ferme et on obtient l'ionone.

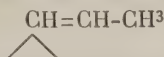
Ce composé possède des propriétés si heureuses qu'il a été immédiatement adopté d'enthousiasme par la parfumerie. En effet, à l'état d'extrême dilution, il dégage une odeur de violette très caractérisée.

Depuis la découverte de l'ionone, on a constaté que le produit décrit en 1893 était non un corps unique, mais un mélange de deux isomères, l' α - et la β -ionone, différant quelque peu par leurs propriétés physiques, chimiques et organoleptiques.

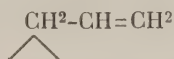
J'aborde actuellement l'étude des produits du domaine public, produits qui sont maintenant l'objet d'une concurrence acharnée entre plusieurs usines, tant de France que de l'étranger.

Vanilline. — La reproduction synthétique de la vanilline, principe odorant prédominant dans la gousse de vanille, est due aux travaux de Tiemann et de ses collaborateurs. Après les essais, peu intéressants pratiquement, effectués avec la coniférine, la préparation de la vanilline entra réellement dans le domaine industriel en 1876, lorsque Tiemann et Nagai eurent constaté qu'on pouvait la produire en oxydant par le permanganate de potassium l'acétyl-eugénol.

Le second progrès marquant réalisé dans cette fabrication fut la découverte par Tiemann, en 1890, de l'isoeugénol. En effet, la chaîne propénylique



de l'isoeugénol s'oxyde plus aisément que la chaîne allylique de l'eugénol



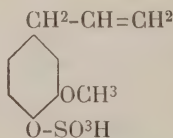
L'oxydation de l'acétylisoeugénol s'effectue à l'aide du bichromate de soude et de l'acide sulfurique, à meilleur compte par conséquent que celle de l'acétyleugénol, et les rendements sont meilleurs. La fabrication de la vanilline par ce procédé comprend donc les opérations suivantes : 1° extraction de l'eugénol ; 2° isomérisation ; 3° acétylation ; 4° oxydation ; 5° élimination du groupe acétyle par saponification à l'aide d'un alcali ; 6° extraction de la vanilline au moyen du bisulfite de soude ; 7° cristallisation.

Cette méthode qui s'adresse à l'eugénol ou à l'isoeugénol présente un avantage marqué sur celles qu'on a essayé de lui substituer, tant à cause du prix abordable de la matière première que de la simplicité relative des opérations. Les perfectionnements qu'on a cherché à y apporter ont eu surtout pour effet de diminuer les pertes qu'on a à supporter lorsqu'on isomérisé l'eugénol. Le procédé original de Tiemann consistait à chauffer l'eugénol avec une solution concentrée de potasse dans l'alcool amylique. L'opération demandait alors un temps assez long. On arrive très rapide-

ment au résultat, avec un bon rendement si l'opération est bien conduite, par la méthode de Einhorn et Frey, consistant à faire agir sur l'eugénol la potasse fondante, à la température de 220°. L'isomérisation est instantanée.

On a cherché également à élever les rendements en soustrayant l'oxhydyle phénolique libre à l'action de la potasse. Il fallait pour cela trouver un *bloquage* résistant à cet agent. On y est arrivé de plusieurs façons, notamment en préparant le benzyleugénol, lequel chauffé avec la potasse alcoolique se transforme en benzyloisoeugénol. L'élimination du groupe benzyle s'effectue ensuite par l'action de l'acide chlorhydrique.

Allant plus loin, on a cherché et trouvé des bloquages possédant un atome d'hydrogène remplaçable par un atome de métal, donnant par conséquent des sels solubles dans l'eau. On peut alors réaliser l'isomérisation par action de la potasse aqueuse. Dans cette catégorie de composés, rentre notamment l'eugénol-sulfate de potassium, breveté récemment, qui résulte de l'action de la chlorhydrine sulfurique sur l'eugénol en présence de pyridine :



Ce composé se transforme en isoeugénol-sulfate de potasse par simple ébullition avec la potasse aqueuse.

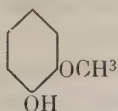
En même temps, on cherchait à remplacer l'oxydant chimique par l'oxygène engendré par un processus physique : on brevetait l'oxydation électrolytique en solution alcaline, et enfin l'action de l'ozone et des peroxydes alcalins.

L'emploi de l'ozone semble avoir donné des résultats pratiques très intéressants.

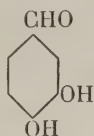
Les procédés de fabrication basés sur l'emploi de l'eugénol et de l'isoeugénol étant protégés par des brevets, de tous côtés on chercha des méthodes de synthèse tout à fait différentes. Tout une part importante de l'activité des chimistes industriels s'attacha à cette question et plusieurs solutions furent trouvées.

Intéressantes à une époque où la vanilline valait encore 600 francs le kilogramme, elles n'ont plus qu'un intérêt théorique aujourd'hui où ce prix est descendu au-dessous de 80 francs. Aussi ne m'y arrêterai-je pas, malgré tout le grand intérêt qu'ils

présentent pour le chimiste. Ces procédés emploient, en effet, des matières premières qui sont, soit le gaïacol,



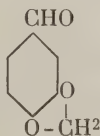
soit l'aldéhyde protocatéchique,



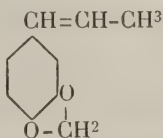
matières premières dont le prix est bien trop élevé pour qu'on puisse entreprendre une fabrication rémunératrice.

La vanilline se trouve aujourd'hui à un prix tellement bas qu'il semble bien qu'il ne puisse plus être diminué. La France, l'Allemagne et la Suisse en fabriquent des quantités importantes. En l'absence de documents précis, qu'il serait impossible de se procurer, je pense que la production totale doit osciller autour de 10,000 kilogr. annuellement.

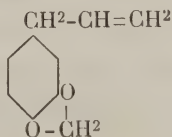
Héliotropine. — L'histoire de ce composé est plus simple. La fabrication de l'héliotropine, éther méthylénique de l'aldéhyde protocatéchique



s'effectue à partir de l'iso-safrol



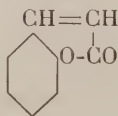
qui résulte lui-même de l'isomérisation du safrol,



composé qui existe dans l'essence de sassafras et dans l'huile de camphre. La transformation du groupe propényle en groupement aldéhydique s'effectue aisément par l'action du bichromate de soude et de l'acide sulfurique. MM. Ciamician et Silber qui ont découvert ce mode de préparation l'ont donné au domaine public, en sorte que l'héliotropine n'a pas connu longtemps les cours élevés de la vanilline. Offerte à la parfumerie en 1879, elle s'est vendue environ 3,700 fr. en 1880, 2,700 fr. en 1881, 1,250 fr. en 1884, 750 fr. en 1885, 375 fr. en 1890, 150 fr. en 1893, 75 fr. en 1895. Elle vaut en ce moment moins de 30 fr. ! C'est un produit absolument sacrifié de gaieté de cœur. Si l'acheteur y trouve son compte quant à la somme qu'il débourse, il ne peut se dissimuler qu'il est désavantagé sous le rapport de la qualité. Des prix aussi bas ne permettent pas d'apporter à la purification tous les soins désirables pour un produit destiné à la parfumerie. Un jour viendra peut-être où l'on réagira contre cette tendance fâcheuse à abaisser coûte que coûte les prix de semblables produits.

Quand elle est bien pure, l'héliotropine possède une odeur très douce, persistante, qui la rend très précieuse pour le parfumeur. Alliée notamment à la vanilline, elle forme le parfum « héliotrope blanc ». Elle entre encore dans un certain nombre de compositions se marie bien, notamment avec le terpinéol. Comme la vanilline, elle est l'objet d'une fabrication très importante.

Coumarine. — La coumarine

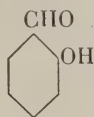


existe dans la fève Tonka (*Dipterix odorata*), les fleurs de mélilot, l'aspérule odorante, les feuilles de faham, dans le *Liatris odoratissima* ou « deer tongue » herbe qui croît en abondance dans la Virginie, la Floride et la Caroline. C'est de cette dernière matière qu'est extraite la majeure partie de la coumarine utilisée actuellement. Le procédé d'extraction est des plus simples. La feuille sèche est traitée par un dissolvant volatil tel que le benzène. Le résidu de l'évaporation du solvant est une masse cristalline colorée en vert par de la chlorophylle. On la décolore et on fait cristalliser la coumarine qui est livrée au commerce.

L'industriel qui se livre à ce traitement en Europe est exposé à de fâcheux mécomptes, la teneur des feuilles en coumarine étant très

variable. De plus, bien que l'herbe arrive à l'état de balles fortement comprimées, les frais de transport sont assez élevés. Aussi une usine s'est-elle installée aux Etats-Unis même et se livre-t-elle avec succès au traitement du liatrix. Cette entreprise a parfaitement réussi, d'autant mieux que la coumarine ne supporte à son entrée à la douane française qu'un droit de 5 0/0 *ad valorem*. Son prix est actuellement inférieur à 50 fr. le kil.

Depuis la découverte du *Liatrix odoratissima*, la fabrication synthétique de la coumarine avait été abandonnée, bien que théoriquement elle dût donner de bons résultats. En effet, le phénol est actuellement à bas prix. La réaction classique de Reimer, action du chloroforme sur le phénol en présence de potasse alcoolique fournit les deux aldéhydes-phénols isomériques :



Aldéhyde salicylique.



Aldéhyde p.-oxybenzoïque.

Le premier de ces composés, chauffé avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium fondu (Perkin, Tiemann et Herzfeld) donne un mélange de coumarine et d'acide acétyl-ortho-coumarique. Ce dernier, chauffé au-dessus de son point de fusion, fournit également de la coumarine.

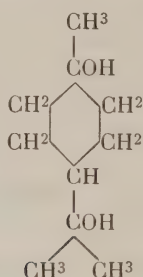
La seconde aldéhyde formée est également précieuse : par méthylation, elle fournit l'aldéhyde anisique. Ces trois produits, aldéhyde salicylique, coumarine, aldéhyde anisique sont offerts actuellement par une fabrique de Düsseldorf. Ceci démontre que la coumarine artificielle peut être fabriquée utilement par ce procédé. On n'en saurait dire autant des autres modes de synthèse qui utilisent soit l'acide o.-nitro-cinnamique, soit l'acide malique (Pechmann). Au cours actuel du produit, ces matières premières sont en effet d'un prix trop élevé pour permettre une fabrication rémunératrice.

La coumarine est un excellent produit, d'une finesse et d'une tenue remarquable. Aussi la parfumerie et surtout la savonnerie en emploient-elles des quantités très importantes.

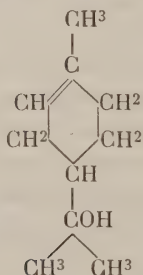
Terpinéol. — Voici encore un produit chimique dont l'introduction a été on ne peut plus favorable à l'extension de la parfumerie à bon marché.

Sa découverte est due à Deville et à List, mais c'est surtout aux travaux de Tanret et de Bouchardat qu'on doit de le bien connaître. La matière première de sa fabrication est l'hydrate de terpène, provenant lui-même de l'action des acides sur l'essence de térébenthine, en présence d'un dissolvant tel que l'alcool qui réalise le contact parfait des substances. Le pinène de l'essence de térébenthine est d'abord isomérisé à l'état de dipentène, puis il se fixe 2 molécules d'eau et on obtient la terpène, corps solide, très bien cristallisé, qui trouve lui-même, à l'état d'hydrate, quelque emploi en thérapeutique dans le traitement des maladies des bronches.

La terpène est un glycol saturé



Soumise à l'action des déshydratants faibles, elle fournit le terpinéol

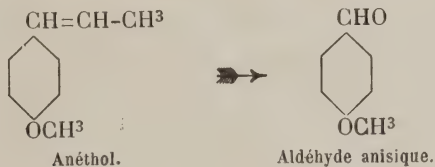


Cette formule représente le terpinéol cristallisé fusible à 35°, qui forme la majeure partie du terpinéol commercial. Les autres constituants de ce mélange ne sont pas définis. On emploie comme déshydratant, les acides étendus. En entraînant à la vapeur, on obtient un produit qui est un mélange de terpinéol cristallisable, d'isomères de celui-ci liquides, et de terpènes provenant d'une déshydratation plus avancée. On élimine ces derniers par rectification, et on obtient le terpinéol commercial, liquide huileux doué

à l'état dilué d'une odeur agréable, douce, de lilas. A l'état naturel, le terpinéol se trouve dans l'arome de beaucoup de fleurs. Introduit dans la parfumerie en 1889, il n'a pas tardé à devenir d'un emploi courant. On a monté avec lui des extraits « au lilas blanc ». Mais c'est surtout la savonnerie qui l'utilise. Il est, en effet, absolument résistant à l'action des alcalis. On l'offre actuellement à des prix qui laissent bien peu de marge entre le prix de vente et le prix de revient. Il est vrai que ces produits sont souvent notoirement impurs.

La fabrication de ces quatre produits constitue ce qu'on pourrait appeler, toutes proportions gardées, la *grande industrie*. Nous arrivons maintenant à des articles d'une consommation beaucoup plus restreinte.

L'*aldéhyde anisique* ou *aubépine liquide* se prépare par oxydation, au moyen du mélange chromique, de l'anéthol :



Il se forme en même temps, par une oxydation plus profonde, de l'acide anisique et d'autres produits sans intérêt. On purifie l'aldéhyde par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique. Elle possède une odeur douce des plus agréables. On la trouve aussi dans le commerce sous la forme de combinaison bisulfitique.

On peut encore la préparer en méthylant l'aldéhyde p.-oxybenzoïque, ou encore en appliquant à l'anisol la méthode générale de M. Gattermann ou celle de M. Bouveault.

L'*aldéhyde cinnamique* forme au moins 80 0/0 de l'essence de cannelle de Chine. On a essayé d'en monter la fabrication par condensation de l'aldéhyde avec l'aldéhyde benzoïque en présence de soude ou d'un autre alcali. Cette tentative n'a guère été couronnée de succès, à cause du bas prix du produit naturel.

L'*aldéhyde phénylacétique* entre dans les mélanges désignés sous le nom de *jacinthe*. On la prépare par des procédés de laboratoire qui sont classiques; je n'y insiste pas. La fabrication de l'*aldéhyde benzoïque*, essence artificielle d'amandes amères s'effectue en grand pour les besoins de l'industrie des matières colorantes. Le produit est à un prix très bas; il vaut environ 10 fois

moins que le produit naturel. Il n'y a d'ailleurs aucune comparaison possible entre leurs arômes.

L'aldéhyde benzoïque industrielle renferme une assez forte proportion de corps chlorés dans le noyau benzénique. On a réussi à préparer des produits exempts de ces corps chlorés. L'aldéhyde *benzoïque sans chlore*, introduite depuis quelques années, fait l'objet de demandes assez suivies.

Le groupe des cétones est peu représenté : il renferme l'ionone, dont j'ai parlé, et l'acétophénone sans grand intérêt.

On prépare également de petites quantités d'*alcool benzylique* et d'*alcool cinnamique*.

Le groupe des éthers est plus riche. Nous y trouvons :

Les éthers méthylique (*Yara, néroline*) et éthylique (*Bromélia*) du β -naphtol. Ces composés présentent des odeurs très intenses d'acacia et de fleur d'oranger. Ils sont employés par la savonnerie commune.

Les acétates d'amyle et de benzyle, les salicylates de méthyle et d'éthyle, benzoates de méthyle et d'éthyle, les cinnamates de méthyle et d'éthyle. Ce sont là des produits de petite consommation. Les salicylates rencontrent un débouché assez important dans la thérapeutique. Malheureusement sous ce rapport l'industrie chimique allemande est beaucoup mieux placée que la nôtre. Encore ici, un des principaux obstacles qu'on rencontre se trouve être l'entrave apportée à l'emploi de l'alcool. Notre main-d'œuvre est aussi sensiblement plus onéreuse que la main-d'œuvre allemande.

Pour terminer, j'ai à signaler un certain nombre de produits d'une importance minime : l'iso-eugénol, qui entre dans la confection des « œillets artificiels », les éthers à odeur de fruits, les parfums pour cognacs et rhums. Ces derniers sont cependant l'objet d'une fabrication notable, surtout en Allemagne.

On commence à essayer d'employer les nouveaux éléments odorants, l'indol et l'anthranilate de méthyle, ainsi que l'alcool phényléthylique. Ces composés, alliés plus ou moins heureusement à des produits naturels, forment les *rose, jasmin, ylang* et *néroli synthétiques* qu'on offre de divers côtés.

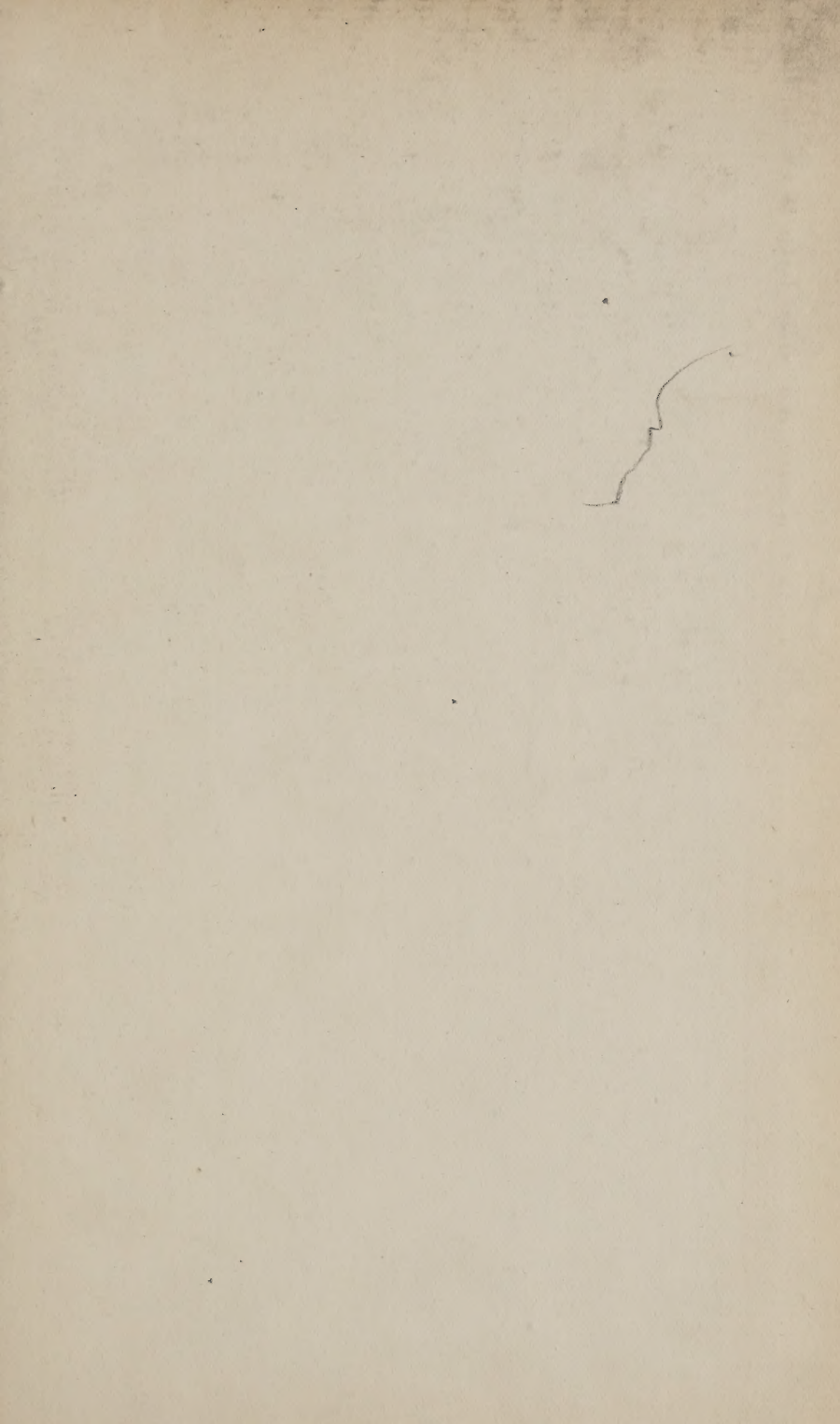
On a également préparé quelques éthers d'alcools terpéniques. Le plus important est l'*acétate de linalyle*, constituant principal de l'essence de bergamote.

Enfin, on pratique l'extraction à l'état de pureté de certains individus chimiques : géraniol, linalol, portions alcooliques des di-

verses essences de géranium (rhodinol de Monnet, réuniol de Hesse), citral, anéthol, thymol, carvone, etc.

Me voici arrivé au terme de cet exposé sommaire de l'industrie des matières odorantes. Je termine en vous remerciant, Messieurs, de l'attention bienveillante que vous avez bien voulu m'accorder.

1871



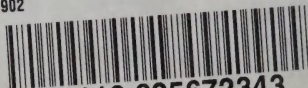
UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA

540.6S0SER.3

C001

BULLETIN. 3.SER PARIS

27 1902



3 0112 025672343